

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS
ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
B. BECQUEREL, membre de l'Institut, répétiteur à l'École polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
BOULHET, ing. dir. de la maison Christofle; L. ROUGEON, répétiteur à l'École polytechnique
BRESSON, ancien directeur des mines et action de la Société autrichienne des chemins de fer de l'État
BOURGOIN, professeur à l'École de pharmacie; BOUTAN, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz; AN. CARNOT, directeur des études de l'École des mines
CHARPENTIER (Paul), ingénieur-chimiste expert, essayeur à la Monnaie
CHASTAING, pharmacien en chef de la Pitié; CLÉVE, prof. à l'Université d'Upsal; CUMENGE, ingénieur en chef des mines.
CURIE (J.), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier; DEBRAY, membre de l'Institut
DEBÉRAIN, membre de l'Institut, professeur au Muséum
DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Paris; DUBREUIL, président de la chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, prof. à l'Inst. agronom.; DUQUESNAY, ing. des manuf. de l'État; DU FORGRAND, docteur ès sciences
FUCHS, ing. en chef des Mines; GARNIER, professeur à la Faculté de médecine de Nancy
GAUDIN, ancien élève de l'École polytechnique, prof. de chimie; GIRARD, directeur du laboratoire municipal
L. GODEFROY, professeur à l'École libre des hautes-études; L. GRUNER, inspecteur général des mines
CH.-ER. GUIGNET, ancien élève et répétiteur à l'École polytechnique, professeur de chimie
GUNTZ, maître de confér. à la Fac. des sciences de Nancy; HENRIVAUX, dir. de la manuf. des glaces de Saint-Gobain
JOANNIS, maître de conférences à la Faculté des sciences de Bordeaux; JOLY, maître de conférences à la Sorbonne
JUNGLEISCH, prof. à l'École de pharmacie; KOLB, administ. de la Société des manuf. des produits chimiques du Nord
LEIDIE, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LEMOINE, ing. en ch. des ponts et chaussées, exam. à l'École polytechnique
LODIN, ing. en chef des mines; MALLARD, prof. à l'École des mines, membre de l'Institut
MARGOTTET, prof. à la Faculté des sciences de Dijon; MARGUERITTE, prés. du conseil d'admin. de la comp. par. de gaz
MEUNIER (STANISLAS), professeur au Muséum; MOISSAN, professeur à l'Éc. de pharm., membre de l'Institut
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique
MUNTZ, professeur, directeur des laboratoires à l'Institut agronomique; NIVOIT, profess. à l'École des ponts et chaussées
OGIER, dir. du laboratoire de toxicologie à la préfecture de police; PARST, chimiste principal au laboratoire municipal
PARMENTIER, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier; PÉCHINEY, direct. des usines de produits chim. du Midi
POMMIER, industriel; PORTES, pharm. en chef de l'hôpital de Lourdes; PRUNIER, prof. à l'École de pharmacie
RIEAN, directeur du laboratoire de la Sorbonne; ROSWAG, ingénieur civil des Mines
ROUSSEAU, s.-dir. du laboratoire de chimie de la Sorbonne; SARATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse
SARRAU, prof. à l'École polytechnique, membre de l'Institut; SCHLAGDENHAUFFEN, dir. de l'École de pharm. de Nancy
SCHLESING, prof. au Conservatoire des arts et métiers; SOREL, anc. ingénieur des manuf. de l'État
TERREIL, aide-naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répétiteur à l'École centrale des arts et manufactures; VIKILLE, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'École de pharm.; VINCENT, prof. à l'École centrale; VIOLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon
VILLON, ingénieur chimiste; WICKERSHEIMER, ingénieur en chef des mines, etc.

TOME IV. — ANALYSE CHIMIQUE

ANALYSE QUALITATIVE MICROCHIMIQUE

PAR

M. TH.-H. BEHRENS

Professeur à l'École polytechnique de Delft,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. LÉON BOURGEOIS

Assistant au Muséum, Répétiteur à l'École polytechnique.

PARIS

V^{VE} CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES,

49, Quai des Grands-Augustins, 49.

1893

Droits de traduction et de reproduction réservés.



AVANT-PROPOS

C'est un véritable hasard qui nous a fait connaître au cours de l'année dernière, par l'intermédiaire d'un extrait publié dans un journal allemand, la première partie de cet ouvrage, laquelle avait paru en langue française dans les *Annales de l'École polytechnique de Delft*, 1890, t. VI, p. 102-176. La lecture nous en avait vivement intéressé, d'autant que nous nous étions personnellement occupé de ces questions, que nous avons lu les publications de MM. Streng, Haushofer, Klement et Renard, et même cherché à en résumer très brièvement la substance dans l'article *Analyse microchimique* du deuxième supplément au *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz-Friedel, p. 265-278. Le travail de M. Behrens se recommandait non seulement par l'indication d'un grand nombre de réactions nouvelles et comblant des lacunes, mais aussi par le choix bien raisonné et étudié des modes d'essais proposés : il nous a semblé regrettable qu'il passât presque inaperçu auprès du lecteur français. C'est du reste ce qu'ont parfaitement compris les éditeurs de l'*Encyclopédie chimique*, qui, en donnant à ce mémoire une place dans le tome IV du recueil lui ont assuré une publicité beaucoup plus étendue (1).

En même temps que l'auteur fournissait, pour la présente édition, une série de 80 figures environ, presque toutes dessinées par lui-même d'après nature,

(1) M. Metzner avait déjà, dans l'*Encyclopédie chimique*, consacré incidemment quelques pages à l'analyse microchimique (Résumé d'analyse minérale, p. 542-551).

notre rôle se bornait, en ce qui concerne la première partie, à des corrections de pure forme et sans importance, ainsi qu'à l'addition d'un petit nombre de réactions caractéristiques [par exemple, carbonate sodico-calciqne (21 f, p. 50), chromate de plomb (22 d, p. 52)]. Quant à la seconde partie, nous l'avons traduite sur le manuscrit en langue anglaise que l'auteur nous a communiqué et qu'il destine à une édition anglaise de cet ouvrage.

Il ne nous appartient pas de faire l'éloge d'un traité auquel nous avons collaboré dans une certaine mesure. Quelques-unes des personnes qui le parcourront seraient peut-être tentées à la première lecture de trouver étrange le choix de certains réactifs à base de métaux rares, tels que le thallium, le rubidium, le césium. Mais elles ne tarderont pas à se convaincre que cette singularité n'est qu'apparente, que ces réactifs fournissent dans les cas indiqués des cristallisations sûres et remarquables et qu'il n'y a pas lieu de s'inquiéter de la rareté de la matière, chaque essai n'en absorbant qu'une quantité infiniment petite.

Ainsi l'on ne saurait dire combien de services a rendus, depuis une dizaine d'années, dans les laboratoires de pétrographie, l'« essai Behrens » proprement dit, qui, à l'aide de chlorure de césium, permet de reconnaître, dans un minéral extrait d'une roche, la présence ou l'absence d'alumine, grâce à la formation d'alun de césium (42 a, p. 70).

Pour ne citer qu'un seul exemple de ce que peuvent donner certaines des réactions nouvelles qu'on trouvera dans le présent ouvrage, nous indiquerons l'application suivante. On ne possédait jusqu'à ces derniers temps aucun caractère microchimique pratique pour la glucine. Or, il y a quelques semaines, MM. Des Cloizeaux et Lacroix (1), examinant à nouveau un minéral rare de Saint-Christophe-en-Oisans (Isère) que les minéralogistes avaient depuis longtemps rapporté alternativement à la tourmaline et à la phénacite, ont pu conclure définitivement en faveur de ce dernier silicate, s'appuyant d'une part sur les propriétés optiques, d'autre part sur l'essai microchimique qui conduit à la formation des cristaux caractéristiques d'oxalate potassico-glucinique (9, p. 25).

Les minéralogistes et les pétrographes pourront tirer bon profit des chapitres spéciaux consacrés dans la seconde partie aux minéraux contenant des éléments rares et aux roches; de même, le métallurgiste puisera d'utiles indications dans le chapitre qui traite des alliages.

En terminant, nous ajouterons que nous nous sommes attachés à indiquer par une formule, toutes les fois que cela était possible, la composition chimique des précipités cristallins, caractéristiques pour chaque élément. La notation employée est la notation atomique; on a regardé la glucine comme un protoxyde,

(1) *C. R.*, 1893, t. CXVI, p. 1231.

les terres de la céri-te et de la gadolinite, suivant l'usage, comme des sesquioxides. En quelques passages, il y a eu lieu de spécifier les facettes sous lesquelles cristallisent certains précipités caractéristiques; on s'est alors servi de la notation de Lévy, usitée en France. On trouvera fréquemment les abréviations μ et μ^{sr} ; elles signifient respectivement micron et micromilligramme (millième de millimètre et de milligramme).

Paris, août 1893.

Léon BOURGEOIS.

ANALYSE QUALITATIVE MICROCHIMIQUE

PAR

TH.-H. BEHRENS

PROFESSEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE DELFT

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES GÉNÉRALES ET RÉACTIONS

HISTORIQUE

En 1877, Boricky (1) publia un mémoire succinct qui peut être considéré comme le point de départ d'une nouvelle application du microscope aux recherches scientifiques. Depuis longtemps on s'était servi de quelques réactifs pour les travaux micrographiques, particulièrement dans le domaine de la physiologie végétale, et en même temps on s'était appliqué à observer au microscope la forme cristalline de quelques composés chimiques peu solubles. M. Harting, par exemple, donna dans le tome II de son ouvrage « Le Microscope » (1866) (2) une description des formes qu'affectent les précipités du carbonate de calcium, de l'oxalate de calcium et du sulfate de baryum. Mais, le plus souvent, on se bornait à étudier au microscope les phénomènes d'imbibition et de coloration qui se présentent pendant l'action des réactifs sur les objets préparés, coupes ou dissections de tissus végétaux ou animaux.

Si l'on considère que Boricky avait affaire à des échantillons de matières rocheuses imperméables, on comprend aisément qu'il devait chercher une mé-

(1) *Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral-und Gesteins-Analyse. Arch. d. naturwiss. Landesdurchforschung von Böhmen*, t. III, Prague, 1877.

(2) *Das Mikroskop*. Braunschweig, 1866.

thode différente de celle qu'on avait suivie jusqu'ici. A l'aide du microscope, il exécutait une analyse qualitative sur des parcelles minimales de minéraux, préalablement décomposés par un agent chimique. La méthode dont il s'est servi offre ceci de particulier que l'agent employé pour décomposer les minéraux, l'acide fluosilicique, est en même temps le réactif le plus important utilisé par lui pour caractériser les divers métaux; en outre de ce composé, il se sert encore de l'acide sulfurique, du sulfure d'ammonium, etc., pour compléter et contrôler des réactions douteuses. Ce que la méthode a encore de nouveau, c'est que les fluosilicates caractéristiques sont distingués autant que possible par leur forme cristalline. Ce principe de choisir de préférence pour l'analyse microscopique des composés qui cristallisent bien, se retrouve dans tous les travaux plus récents sur ce sujet.

Dans un mémoire publié en 1882 (1), l'auteur du présent ouvrage insiste sur la nécessité de choisir pour les réactions microscopiques des composés possédant une tendance prononcée à la cristallisation et, parmi ces derniers, de préférence ceux qui ont un grand volume moléculaire. Il s'agit, dans ce travail, de la transformation des silicates en fluorures (ou fluosilicates) par l'acide fluorhydrique, puis de la décomposition de ces derniers par l'acide sulfurique, de l'analyse du mélange des sulfates obtenus faite suivant les méthodes usuelles. Si l'on se place au point de vue purement théorique, il y a évidemment complication de la manière d'opérer; mais, au point de vue pratique, celle-ci est plus simple et plus sûre que la méthode primitive de Boricky, parce qu'elle nous offre un choix plus étendu de réactions sensibles et infaillibles.

Les deux travaux cités se bornent à la recherche des éléments contenus dans les minéraux qui constituent les roches les plus répandues. M. Streng (2), qui, pendant les années suivantes, publia les résultats d'une série d'observations microchimiques, s'avança principalement dans la même voie. Il étendit son examen à plusieurs éléments jusque-là négligés et, aux réactions déjà connues, il en ajouta plusieurs autres nouvelles souvent très précieuses; en outre, il contribua beaucoup à perfectionner les appareils et le maniement des objets à examiner. Cependant l'examen microscopique des plaques de roches taillées et polies, suivant leurs caractères morphologiques et physiques, restait encore toujours pour lui le point principal; pour la détermination des cristaux obtenus au cours des opérations microchimiques, il attachait beaucoup d'importance à l'orientation des axes optiques et à la mesure des angles plans; en un mot, l'examen microchimique ne servait que comme auxiliaire pour contrôler l'observation microscopique des plaques taillées et leur examen à l'aide du chalumeau.

En 1885, M. Haushofer (3) alla un peu plus loin. Son travail, assez étendu, porte le titre de : « Manuel pour reconnaître divers éléments au microscope ;

(1) *Mikrochemische Methoden. Verslagen en Mededeelingen d. K. Akad. van wetensch. te Amsterdam, Natuurkund. Afdeling*, 1882, et *Ann. de l'Éc. polyt. de Delft*, 1885, t. I.

(2) *Bericht der oberhess. Gesellsch. f. Natur. und Heilkunde*, t. XXII et XXVI, et *Neues Jahrb. f. Min.*, 1885, t. I, p. 21 et suiv.

(3) *Mikroskopische Reactionen. Eine Anleitung zur Erkennung verschiedener Elemente unter dem Mikroskop, als Supplement der qualitativen Analyse*, München, 1885.

supplément à l'analyse qualitative ». Il a effectivement donné un système de réactions microchimiques pour la plupart des éléments avec l'intention de poser les fondements d'une méthode d'analyse microscopique. Il est vrai que plusieurs réactions sont insuffisantes et que les marques distinctives de quelques éléments très analogues, comme le zinc et le cadmium, le nickel et le cobalt, laissent beaucoup à désirer; ces légères imperfections n'altèrent en rien la tendance générale de l'ouvrage en question, qui se caractérise suffisamment par la tentative d'amener de la même manière à la portée de l'analyse microchimique des éléments rares, comme le tantale, l'yttrium, l'erbium et le thorium.

Le recueil de MM. Klement et Renard (1), qui parut un an après le manuel de M. Haushofer, est assez bien au niveau de l'ouvrage de cet auteur; on y trouve un précieux aperçu des réactions microchimiques connues jusqu'à là, avec de nombreux renvois bibliographiques; mais il contribue bien peu à corriger les défauts indiqués. L'attente éveillée par la seconde partie du titre n'est satisfaite qu'en partie.

En écrivant les lignes qui précèdent, je n'ai pas eu la prétention de donner un aperçu historique complet; si tel avait été mon but, j'aurais dû citer plusieurs écrits de moindre étendue, et des travaux comme ceux de M. O. Lehmann, de MM. Michel Lévy et Bourgeois, auraient mérité une mention plus détaillée; mais, pour tout cela, j'aurais dû pouvoir disposer d'un espace au moins triple de celui que j'ai employé. J'ai seulement voulu esquisser à grands traits le développement de l'analyse microchimique pendant les dix dernières années et définir en même temps le problème à résoudre au début des recherches que je vais maintenant publier.

BUT DE L'ANALYSE MICROCHIMIQUE

Les écrits de M. Haushofer et de MM. Klement et Renard ont une grande valeur pour les microscopistes, qui ont déjà eu l'occasion d'appliquer les réactions microchimiques, mais presque nulle part on n'en a fait usage dans les laboratoires de chimie. On serait aisément porté à tirer de ce fait la conclusion que l'idée de M. Haushofer n'a eu aucun succès et à renvoyer les réactions microchimiques au lieu dont elles sont sorties, c'est-à-dire dans le laboratoire du micrographe.

Pour moi, je suis aussi d'avis que l'idée de M. Haushofer, en tant qu'il considère les réactions microchimiques comme applicables à l'analyse qualitative usuelle, n'est pas juste, mais je donne cette opinion parce que je voudrais aller encore plus loin que M. Haushofer sur la voie qu'il s'est tracée. Je crois qu'on peut développer l'étude des réactions microchimiques jusqu'à ce qu'on parvienne à établir un système d'analyse microchimique qui, rivalisant avec l'analyse au chalumeau et la surpassant sous plusieurs rapports, pourrait comme celle-ci

(1) *Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative.* Bruxelles et Paris, 1886.

trouver une application hors des laboratoires et rendre ainsi d'éminents services à la science. Afin de parvenir à ce but, je fais dès à présent appel au concours de tous ceux qui se vouent avec prédilection à l'étude de l'analyse chimique, en me proposant de revenir plus tard à ce sujet.

La réserve des chimistes doit, ce me semble, être attribuée à deux causes diverses : en premier lieu, à l'idée préconçue que les observations microchimiques exigent une préparation de longue durée et peuvent conduire à des erreurs dont on ne s'affranchit que par des essais réitérés et par une critique minutieuse, et, en second lieu, à l'imperfection et à la défectuosité des réactions connues jusqu'ici. Les objections de M. Lehmann, au sujet de la confiance que méritent les observations microscopiques des cristaux, ne sont pas sans importance pour l'appréciation des réactions microchimiques. Sans doute il y a plusieurs causes d'erreur dans la détermination des angles vus au microscope. De même, on ne saurait nier que la détermination des constantes optiques soit une tâche épineuse quand il s'agit de cristaux microscopiques; on peut même dire franchement que c'est un véritable supplice. Une situation défavorable, le manque de jour convenable peuvent souvent rendre très difficile l'interprétation exacte des images que présentent les cristaux. Mais toutes ces objections reposent sur des difficultés de nature morphologiques; elles perdent beaucoup de leur importance dès qu'on considère avant tout les caractères chimiques au lieu de ceux d'ordre morphologique et dès qu'on change l'idée d'analyse microscopique contre celle d'analyse microchimique. Si les réactions microchimiques, au lieu d'être inventées et essayées par des pétrographes microscopistes l'étaient par des chimistes, sans aucun doute on n'aurait pas élevé au premier rang comme marques distinctives la forme cristalline ni la grandeur des angles plans. La manière dont se comportent les substances au point de vue chimique doit occuper de nouveau sa place légitime parmi les marques distinctives, dès qu'il s'agit d'amener tous les éléments à la portée de l'analyse microchimique. Ainsi l'observation de la forme octaédrique d'un précipité formé par l'addition d'acide chloroplatinique à la solution d'un sel, donne droit à affirmer qu'on n'a pas affaire au baryum, mais il ne serait permis de conclure à la présence du potassium que si le nombre des composés à examiner est très restreint et si la probabilité qu'on a de rencontrer des sels d'ammonium, de rubidium ou de césium est minime.

Il va sans dire qu'un choix plus étendu de réactifs et de composés caractéristiques nous permet de donner la préférence aux réactions chimiques, qui produisent des sels faciles à observer et à reconnaître. Pour les réactions microscopiques on choisira, au lieu des cristaux très petits du carbonate ou de l'oxalate de calcium, les cristaux beaucoup plus considérables du sulfate; de même on préférera à la formation du chlorure d'argent celle du chromate. En procédant ainsi on lèvera la dernière difficulté, c'est-à-dire la nécessité d'employer de forts grossissements qui exigent, en effet, beaucoup de pratique et que les microscopistes même exercés évitent volontiers à cause de l'étendue restreinte du champ visuel. Rarement on aura besoin de recourir à un grossissement de 200 diamètres; dans la plupart des cas un grossissement de 50 suffira, permettant d'embrasser dans toute leur étendue des objets de 3^{mm} de diamètre. L'exercice

et la pratique sont sans doute des facteurs indispensables, mais le chimiste qui se sert de temps en temps du microscope pourra sans peine essayer les réactions les plus importantes dans l'espace de quelques semaines et être ensuite à la hauteur des exigences que je crois devoir poser. Quant à l'essai préalable des réactions, il me paraît indispensable; en effet, les figures et les descriptions ne pourront jamais remplacer l'observation directe d'une réaction. Vouloir procéder à l'analyse microchimique sans cet exercice préliminaire me semble encore moins admissible que de commencer une analyse qualitative sans avoir acquis les notions préparatoires nécessaires.

Dans le recueil des réactions microchimiques de MM. Klement et Renard, et de même dans l'ouvrage récemment publié de M. Streng (1), on rencontre plusieurs lacunes fâcheuses; entre autres, on ne trouve aucun réactif pour reconnaître le cadmium et le nickel; mais ce qui est pis encore, plusieurs des réactions communiquées par les auteurs laissent beaucoup à désirer. Pour le moment, je ne fais mention que de quelques-unes d'entre elles; il me semble plus important d'établir les principes généraux qui m'ont guidé dans le choix des réactions microchimiques.

1° *Emploi d'une quantité très petite de matière.* — C'est là l'idée originale qui sert de base à l'analyse microchimique. Pour pouvoir opérer sur des centièmes et même en certains cas sur des millièmes de milligramme (chlore, magnésium, platine, thallium), il nous faut une sensibilité extrême des réactions. Celle-ci dépend non seulement du faible degré de solubilité des composés à produire, mais aussi de leur volume moléculaire et autant pour le moins de la faculté de former de gros cristaux, enfin de la petitesse des gouttes à essayer, et en d'autres termes de la concentration qu'on peut donner à la matière à essayer ainsi qu'au réactif.

Ainsi le sulfate de baryum, le sulfate de calcium et l'alun de césium sont trois composés qui nous serviront à indiquer le soufre par des réactions microchimiques. Pour dissoudre 1 p. de chacun de ces corps, il faut respectivement environ 400000 p., 400 p. et 200 p. d'eau. C'est pourquoi le chlorure de baryum est le réactif le plus usité pour l'acide sulfurique dans l'analyse qualitative, tandis que le chlorure de calcium n'est appliqué que dans des cas exceptionnels. Mais il en est tout autrement quand il s'agit d'une observation microchimique.

Dans ce cas, le choix du réactif se décide par cette considération que le sulfate de baryum se présente sous la forme de granules excessivement petits, tandis que le sulfate de calcium apparaît sous celle de cristaux dont les contours caractéristiques sont déjà facilement reconnaissables à un grossissement de 100 fois. Par une évaporation lente, la grosscur et le nombre des cristaux augmentent d'une manière continue; avec quelque exercice, on réussit par cette méthode à montrer la présence de 0,19 μ de soufre. En produisant l'alun de césium dont les cristaux et le volume moléculaire sont beaucoup plus grands on peut, malgré sa plus forte solubilité, montrer la présence de 0,12 μ de soufre, enfin la formation du sulfate de plomb, qui réunit à une tendance à la cristallisation très pro-

(1) *Anleitung zum Bestimmen der Mineralien*. Giessen, 1890.

noncée un grand volume moléculaire et une solubilité restreinte (1 p. dans 23.000 p. d'eau), nous permet de trouver $0,06\mu^s$ de soufre.

La présence de l'argent se trahit à l'aide du microscope, par la formation du chlorure (cristallisant dans une solution ammoniacale) ou par celle du chromate; la sensibilité des deux réactions est à peu près la même, bien que le volume moléculaire du chromate ne dépasse pas beaucoup celui du chlorure moins soluble. La limite d'une réaction non équivoque s'arrête dans les deux cas à une teneur de $0,15\mu^s$ d'argent; cependant, dans ces circonstances, le chlorure donne une grande quantité de cristaux si minimes qu'il faut leur appliquer un grossissement de 300 diamètres pour reconnaître leur forme, tandis que les cristaux de chromate sont assez gros pour qu'on puisse les observer sans peine à un grossissement de 50 diamètres. Dans ce cas, la formation de gros cristaux augmente la sensibilité de la réaction par l'amoncellement de la substance cherchée autour d'un petit nombre de points.

Les précipités amorphes n'ont que peu de valeur dans les réactions microchimiques; il en est de même des colorations, même lorsqu'elles sont très intenses. Partout où il s'agit de précipités pulvérulents ou même de liquides colorés, la réaction est presque imperceptible à un fort grossissement.

L'influence du volume minimum des gouttelettes employées dans les réactions, sur la sensibilité de celles-ci, est évidente. On concentre le plus possible le liquide à examiner, on emploie les réactifs en solution concentrée, et même, si le cas le permet, sous la forme de poudre, et l'on opère sur de petites gouttelettes du liquide à essayer. Des gouttelettes d'un millimètre cube auxquelles se rapporte la limite d'une réaction possible, s'étalent sur le porte-objet en formant des disques de 2 millimètres de diamètre, qu'on peut embrasser d'un seul coup d'œil à un grossissement de 50 diamètres.

2° *Emploi d'un temps aussi court que possible.* — J'ai hésité pour savoir si je ne devais pas traiter en premier lieu ce sujet; car l'analyse microchimique ne pourra se répandre dans le public que si l'on s'attache avant tout à l'observation de cette exigence. Il va sans dire que, tant que les réactions microchimiques sont appliquées exclusivement au profit de la pétrographie, on attachera surtout beaucoup d'importance à pouvoir analyser avec leur aide les plus petites parcelles des minéraux contenus dans les roches à grains très fins; mais aussitôt que cette méthode s'introduit dans les laboratoires de chimie pure ou appliquée, il est d'une importance prépondérante qu'on puisse, par son usage, abréger considérablement le temps nécessaire aux recherches à faire (1).

Pour atteindre ce but, on fera bien d'exclure toutes les réactions qui exigent une préparation de longue durée ainsi que celles dont la marche est très lente. Ainsi, il faut rejeter la méthode préconisée par M. Streng pour reconnaître la présence du glucinium sous la forme de chloroplatinate, parce que la formation des cristaux ne peut se faire que dans un dessiccateur. De même, il convient

(1) J'ai mis quarante minutes à faire l'analyse d'une solution contenant calcium, magnésium, zinc, manganèse, cobalt, nickel, et une heure à faire celle d'une autre contenant argent, mercure, plomb, bismuth, étain, antimoine, arsenic. Une telle analyse peut se faire sur un porte-objet oblong (76×26^{mm}), qui permet d'y étaler tous les produits finaux à côté les uns des autres; voilà encore une économie d'espace qui n'est pas à dédaigner.

d'exclure la précipitation des solutions de zirconium par le sulfate de potassium, parce que le phénomène ne se montre qu'au bout d'une demi-heure; enfin on renoncera décidément, dans les recherches microchimiques, à appliquer la méthode recommandée de nouveau par M. Haushofer et fondée sur la séparation du nickel et du cobalt au moyen de l'acide oxalique et de l'ammoniaque; en effet, cette méthode a le défaut que la réaction se prolonge parfois pendant une demi-journée et plus.

Quant à la filtration, on n'y aura recours qu'au cas extrême où il serait impossible d'agir autrement, forcé qu'on serait de renoncer pour l'analyse microchimique à plusieurs réactions qui exigent une liqueur claire et limpide. C'est ici que se manifeste clairement l'importance des composés peu solubles et bien cristallisés pour l'analyse microchimique. Supposons, par exemple, qu'on veuille, d'après la méthode usuelle, trouver le calcium et le magnésium à côté de l'aluminium : il faudrait commencer par précipiter l'aluminium par le sulfure d'ammonium ou par l'ammoniaque, séparer ensuite le calcium au moyen de l'oxalate d'ammonium, puis précipiter le magnésium en solution ammoniacale par le phosphate de sodium. Cette manière d'opérer rend nécessaire deux filtrations et exige un temps considérable pour attendre la précipitation complète de l'oxalate de calcium; enfin si l'on a affaire à de petites quantités de magnésium, il faudra encore avoir la patience que la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien soit terminée. Il serait difficile d'agir autrement, car le trouble occasionné par les flocons d'alumine hydratée et ensuite par le phosphate de calcium empêcherait l'observation des précipités microcristallins. On agit, au contraire, tout autrement en appliquant les réactions microchimiques. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à la solution renfermant les trois métaux, on voit se séparer du sulfate calcique, $\text{SO}_4\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$; par l'addition de sulfate de césium, la même goutte donne de gros cristaux d'alun de césium; enfin après qu'on a ajouté un peu de chlorure d'ammonium et un excès d'ammoniaque, on effectue dans le même liquide la précipitation du magnésium par le phosphate de sodium. Le phosphate ammoniaco-magnésien se sépare d'une solution chauffée en cristaux qui, malgré leurs dimensions exigües, apparaissent avec une forme si caractéristique, qu'il faudrait, pour les soustraire à l'observation, un énorme excès d'aluminium et de calcium.

3° *Sûreté des réactions.* — Il est absolument nécessaire que les réactions se manifestent de manière à ne laisser aucun doute, qu'on puisse les observer sans difficulté et qu'elles soient en tous points caractéristiques. Des réactions qui sont influencées par de petites variations de température ou de légères différences, quant à la composition du dissolvant, n'ont aucune valeur; au nombre de ces réactions, je compte la distinction du cadmium et du zinc au moyen de l'acide oxalique, parce qu'elle dépend beaucoup trop de l'acidité de la solution, et aussi la séparation de l'antimoine ou du baryum sous la forme de tartrate de baryum et d'antimonyle, parce qu'elle est entravée considérablement par la présence d'autres composés métalliques et même par celle de grandes quantités de sels alcalins.

Le changement de forme des composés caractéristiques en présence d'un troisième ou quatrième élément, est un phénomène qui s'observe souvent. Dans

certain cas favorables, il peut conduire à de nouvelles réactions (je citerai, par exemple, le changement remarquable que subit le chlorure thalleux sous l'influence du chlorure aurique), mais il a, en général, une influence fâcheuse, parce que des réactions, caractéristiques dans des solutions simples, sont masquées et troublées, et perdent par là toute valeur. Ainsi la présence du cadmium ou du zinc pris séparément peut être démontrée au moyen de l'acide oxalique; si les deux éléments se trouvent ensemble dans la même solution, le zinc seul et non le cadmium, peut être défini sous forme d'oxalate. Si le zinc est accompagné d'un peu de magnésium, l'acide oxalique précipite des cristaux mamelonnés informes; si, au contraire, la quantité du magnésium est prépondérante, il se sépare un oxalate double bien cristallisé dont la forme (lamelles hexagonales), diffère totalement des cristaux bacillaires de l'oxalate zincique. — Les solutions renfermant parties égales de baryum et de strontium, fournissent des cristaux d'un sulfate mixte qui n'accusent que la présence du strontium. — Le tartrate de calcium et le carbonate de calcium donnent facilement de beaux cristaux dans les solutions qui ne contiennent point de baryum; tandis qu'en présence de ce dernier élément, on n'obtient plus que des précipités pulvérulents et sphérolithiques, dans lesquels il est impossible de reconnaître les sels qu'on vient de nommer. — Le chlorure de potassium provoque des changements de formes singuliers en agissant sur le chlorure de plomb, et le chlorure d'ammonium trouble entièrement la réaction où ce sel devrait prendre naissance. L'influence perturbatrice des sels ammoniacaux dans beaucoup de réactions a été l'objet de recherches suivies; mais on a beaucoup moins étudié celle de l'acide borique et des borates qui tend, par exemple, à annuler entièrement les caractères distinctifs de plusieurs tartrates et oxalates.

Pour que les réactions soient d'une observation facile (ce qui est désirable non seulement pour l'exactitude, mais aussi pour l'exécution rapide de l'essai), il est nécessaire que les cristaux caractéristiques ne soient pas tellement exigus que, pour les distinguer clairement, on soit forcé de recourir à un grossissement de 400 à 600 diamètres. En tous cas, il faut qu'ils ne soient pas disséminés en petit nombre parmi de grandes quantités de produits accessoires pulvérulents ou floconneux comme, par exemple, les très petits hexagones de zircon ZrO_2 , qu'on obtient, d'après le procédé de MM. Michel Lévy et Bourgeois, par la fusion du zircon avec du carbonate de sodium, en même temps qu'un grand excès d'une masse morcelée et pulvérulente qui s'impose à l'observation.

DU MATÉRIEL

Tout microscope dont on peut faire varier le grossissement de 50 à 200 diamètres, est propre aux recherches microchimiques. Il est, en outre, désirable, mais non indispensable, qu'on puisse disposer de prismes de Nicol et que l'arrangement du microscope (platine tournante et centrable, pouvant s'enlever à volonté, réticule), permette la mesure des angles plans et des angles d'extinction. Par contre, on peut, pour les recherches courantes, se passer des systèmes de lentilles pour les observations en lumière polarisée convergente (lentille de M. Em.

Bertrand, condensateur d'Abbe, etc.), ainsi que des objectifs à immersion toujours coûteux, délicats, très incommodes dans le cas des opérations chimiques et du reste beaucoup trop forts. Il faut surtout rejeter la disposition compliquée connue sous le nom de platine mobile, permettant la translation de celle-ci dans deux directions rectangulaires; elle ne convient pas pour les opérations chimiques et celles-ci l'auraient bientôt mise hors de service. Les platines chauffantes, très utiles dans les recherches biologiques ou pétrographiques, sont d'un effet beaucoup trop lent pour les réactions microchimiques. Un point très important, c'est que la distance entre l'objet et la lentille inférieure de l'objectif (distance frontale) soit aussi grande que possible; cette circonstance, en effet, permet d'orienter facilement et vite la préparation, d'ajouter des réactifs à action rapide, et d'exécuter d'autres manipulations nécessaires; en outre, elle diminue la chance que l'on a de détériorer la lentille inférieure de l'objectif.

C'est pour cette raison que, tandis que les observations microscopiques s'exécutent d'ordinaire avec de forts objectifs et de faibles oculaires, pour le cas spécial des recherches microchimiques, on donnera, au contraire, la préférence à la combinaison de faibles objectifs et de forts oculaires. La plupart des observations dont je ferai mention dans la suite, sont exécutées avec un objectif dont la distance frontale est de 3 centimètres, donnant un grossissement de 35 à 50 diamètres, suivant l'oculaire choisi, et permettant d'embrasser un champ de 3^{mm} de diamètre. Avec une distance aussi considérable entre l'objet et l'objectif, on n'aura pas besoin, dans la plupart des cas, de préserver la lentille inférieure de ce dernier; il suffit de la laver fréquemment et de l'essuyer avec précaution chaque fois avec du papier à filtrer ou du linge propre et souple, pour la conserver plusieurs années en bon état. Il est vrai que je voudrais proscrire l'usage de l'acide sulfhydrique et restreindre autant que possible l'usage du sulfure d'ammonium, en ayant soin de l'éloigner aussitôt qu'on s'en est servi. L'emploi des acides chlorhydrique et azotique qu'on applique le plus souvent à l'état dilué et en petite quantité n'exige de précaution que lorsqu'on se sert d'objectifs un peu forts; l'acide fluorhydrique au contraire et le fluorure d'ammonium sont bien plus à redouter, même lorsque la distance frontale est assez considérable. On pourrait croire acceptable au premier abord une méthode consistant à couvrir la goutte d'essai avec une lame de verre et à empêcher son contact avec le liquide en l'appuyant sur deux minces baguettes de verre(1). Cette manière d'agir est très incommode et souvent ne conduit pas au résultat voulu. Il est, au contraire, toujours possible et praticable de couvrir la lentille inférieure de l'objectif. A cet effet, on dispose sur celle-ci une goutte d'eau ou de glycérine et l'on y fait adhérer un couvre-objet rond ou une lamelle ronde de mica. Pour se procurer de pareilles lamelles, on pose sur un carton une feuille mince de mica blanc parfaitement translucide, et en y appuyant un perce-bouchons bien aiguisé, on

(1) M. Streng se sert de lames assez grandes en verre mince, aux angles desquelles sont collées de petites cales de liège. Le nettoyage de pareilles plaques est désagréable à cause de leur fragilité. Lorsque je veux empêcher l'évaporation des gouttes, je me sers de verres plus épais, de simples morceaux carrés de porte-objet dont les angles ont été arrondis à la lampe et en même temps légèrement recourbés d'un même côté.

découpe dans les feuilles des rondelles de la forme désirée. On pourrait encore se servir au besoin d'un fragment de couvre-objet; ces fragments ont cependant le défaut de se déplacer ou de se détacher facilement. Il va sans dire qu'avant de ranger le microscope, il faut laver et essuyer soigneusement les lentilles qu'on a ainsi couvertes.

La mesure des cristaux microscopiques au moyen du micromètre peut servir à faciliter l'orientation; son application est si simple qu'un exercice préalable est superflu. Il en est tout autrement lorsqu'il s'agit de dessiner des cristaux microscopiques. Celui qui a seulement pour but de se servir des réactions microchimiques comme d'un auxiliaire de l'analyse qualitative n'aura pas lieu de s'occuper de ce sujet; mais, pour une étude plus approfondie, des figures représentant des formations cristallines non décrites jusqu'ici sont d'une grande valeur comme moyen auxiliaire, surtout si l'on y joint l'énoncé des circonstances dans lesquelles ces formations ont pris naissance. L'appareil photographique ne peut pas remplacer le dessinateur, parce qu'il est très difficile d'obtenir une bonne représentation des cristaux incolores très réfringents et qu'en outre, à côté d'individus bien formés et bien placés, on reproduit du même coup et avec la même netteté une foule de cristaux imparfaits et encombrants. Du reste, il est à recommander d'employer un appareil vertical pour la reproduction photographique des préparations microchimiques; il est vrai que la hauteur de l'appareil a plusieurs inconvénients qu'éviterait l'emploi d'une chambre noire horizontale; mais ce qui décide le choix de l'opérateur, c'est l'avantage qu'avec la chambre verticale les préparations restent dans la position même où elles se trouvaient pendant le cours et l'observation de la réaction.

Une chambre claire simple et facile à manier est un auxiliaire précieux pour ceux qui n'ont pas la pratique du dessin au microscope; elle est encore très utile à des observateurs plus exercés pour conserver sûrement et sans trop de peine les justes proportions pendant la représentation de l'image microscopique; mais elle ne sert à rien quand il s'agit d'ébaucher les ombres. Du reste, sans apprentissage préalable, il ne faut pas s'attendre à reproduire exactement les contours des objets à dessiner.

Des appareils d'éclairage compliqués sont superflus pour l'observation et la reproduction des réactions microchimiques; une bonne lampe spéciale pour le microscope peut être utile pour éclairer les objets de haut en bas, parce que dans les jours sombres l'emploi d'une lampe ordinaire ne suffit pas à cet effet.

Un appareil microspectroscopique peut quelquefois rendre des services importants, par exemple dans la recherche du didyme et de l'erbium, mais en général on s'en servira rarement parce que l'orientation des objets est le plus souvent une opération longue et fastidieuse.

Qu'on me permette d'ajouter encore quelques remarques concernant l'essai d'un microscope pour les opérations chimiques. On peut se procurer un excellent instrument, à raison de 190 francs, chez MM. W. et H. Seibert, à Wetzlar (Allemagne), microscope à deux objectifs et deux oculaires (objectifs I et IV de 1 pouce et 1/4 de pouce, oculaires I et III). Pour le même prix de 190 francs, on trouvera chez le même fabricant un modèle très avantageux, spécialement cons-

truit sur mes indications en vue des recherches microchimiques : cet appareil comporte des grossissements de 40, 80, 150 et 300 diamètres obtenus à l'aide de deux objectifs (0 et III. de 1 pouce $\frac{3}{4}$ et 1 $\frac{1}{3}$ de pouce) et de deux oculaires (II et IV); la distance frontale maxima est de 4^m; il est muni d'un micro-mètre placé dans l'un des oculaires, des prismes polariseur et analyseur et d'une platine tournante divisée en degrés (1) (fig. 1).

Les composés qu'on choisira comme *test-objects*, pour l'objectif le plus faible, seront le chloroplatinate de potassium et le gypse, précipités de solutions assez diluées pour que la cristallisation ne commence qu'au bout d'une minute. Dans ces conditions, l'objectif le plus faible doit permettre de voir sans peine et distinctement, au bout de cinq minutes, les octaèdres du chloroplatinate, ainsi que les prismes obliques souvent maclés du gypse. En employant l'objectif le plus fort, on pourra se servir du phosphate ammoniaco-magnésien, précipité d'une solution chaude ammoniacale par le phosphate de sodium à une dilution de 1/20000^e, ou encore du chlorure d'argent cristallisé d'une solution ammoniacale au 1/2000^e.



Fig. 1. — Microscope pour les recherches microchimiques.

En dehors du microscope, il me faut faire mention des porte-objets qui, non seulement servent de supports dans les observations microscopiques, mais font encore fonction, lors de la préparation de l'objet à examiner, de tube à essai et de capsule à évaporer. Les plaques qui m'ont été fournies par MM. Seibert à Wetzlar et par M. M. Fuess, à Berlin, sont suffisamment minces pour ce but et d'une bonne trempe; ces plaques, pourvu qu'on les traite avec ménagement, peuvent supporter le chauffage jusqu'à 300°. Il est vrai que, de temps en temps, on aura à craindre une rupture; aussi fera-t-on bien de se pourvoir d'une bonne provision de ces plaques et de faire les opérations microchimiques au-dessus d'un plateau de porcelaine toutes les fois qu'il y aura intérêt à éviter des pertes.

Outre les plaques du format le plus usité (76 × 26^{mm}), on aura encore besoin d'une petite provision de plaques plus courtes, qu'on se procure en coupant en deux les porte-objets précédents, ou bien encore de plaques du format usité par les pétrographes (48 × 28^{mm}). On les emploie au lieu de verres oblongs quand on a souvent à exécuter des mesures d'angles, parce que ces derniers offrent le désavantage de

(1) Voici, du reste, une liste par ordre alphabétique des principaux constructeurs de microscope : MM. Dumaige, 24, rue Saint-Merri, Paris; E. Leitz, à Wetzlar, représenté par E. Cogit et C^e, 49, boulevard Saint-Michel, Paris; Nachet, 17, rue Saint-Séverin, Paris; Prazmowski, successeurs Bézu et Hausser, rue Bonaparte, Paris; W. et H. Seibert, à Wetzlar; Verick, 43, rue des Écoles, Paris; I. Werlein, 71, rue du Cardinal-Lemoine, Paris; Zeiss, à Jéna, représenté par P. Rousseau, 17, rue Soufflot, Paris.

heurter souvent contre la monture du microscope; en outre, elles servent d'appareil condensateur dans les sublimations. On fera bien d'arrondir à la lampe les angles de ces porte-objets plus courts et de les recourber de manière à leur donner une saillie de 1^{mm} environ. Arrangés de cette façon, ils pourront servir à couvrir des gouttes qu'on veut garantir contre la poussière et une dessiccation rapide lorsqu'il s'agit de produire des cristallisations lentes.

Pour les réactions qui nécessitent l'emploi de l'acide fluorhydrique, de l'acide fluosilicique et du fluorure d'ammonium, les porte-objets doivent être garnis d'un enduit de baume du Canada. Le procédé le plus simple et le plus court consiste à couvrir la plaque d'une couche épaisse de baume, à chauffer doucement et à faire dégoutter l'excès de la masse liquide, puis à chauffer plus fortement dans une étuve ou sur une plaque de fer jusqu'à émission de vapeurs épaisses; on prolonge cette opération jusqu'à ce qu'une plaque d'essai, après refroidissement, ne soit plus rayée par l'ongle. On prendra soin de ne pas trop prolonger le chauffage, ni de pousser trop loin l'évaporation; dans le premier cas l'enduit jaunit, dans le second il se fendille pendant le refroidissement. En tous cas, il n'est pas possible d'obtenir par cette méthode des surfaces planes sans rides ni gerçures. On obtient au contraire des enduits irréprochables en chauffant le baume sur le porte-objet jusqu'à ce qu'il devienne très fluide, y étendant régulièrement le liquide et abandonnant le tout à l'évaporation spontanée à la température de la chambre. Mais si l'on opère de cette manière, l'enduit ne durcit parfaitement qu'après l'espace de deux mois; il faut encore la durée d'une semaine pour le moins si l'on maintient la plaque à une température de 50°. On parvient plus vite au but avec du baume du Canada qu'on a chauffé dans une capsule plate jusqu'à ce qu'il ait acquis un certain degré de dureté; on réduit le résidu en poudre fine et on le dissout dans l'éther ou le sulfure de carbone. Après avoir dilué la solution de façon qu'elle ait la consistance de l'huile d'olive, on la verse sur les plaques légèrement chauffées, on fait dégoutter l'excès de la solution et l'on abandonne les plaques au durcissement spontané; au bout de dix minutes, elles sont prêtes à servir. Ce procédé offre plusieurs avantages, entre autres celui que l'évaporation peut être effectuée sans précaution particulière, car une dureté et une fragilité trop grandes se corrigeraient aisément par l'addition d'un peu de baume frais et mou. D'autre part, il faut l'avouer, on a le désavantage que la solution dans l'éther recommandée par M. Streng est sujette à produire des couches rendues troubles par des inclusions d'eau, et donne lieu à l'infiltration des liquides; même la solution dans le sulfure de carbone peut fournir aussi de tels enduits défectueux lorsqu'on l'applique sur des plaques froides dans une atmosphère humide. Des couches de baume du Canada, limpides et bien durcies, supportent parfaitement le lavage et un nettoyage fait avec prudence; elles résistent même assez longtemps à l'action des acides dilués, mais elles se ramollissent et se troublent bientôt sous l'action des lessives alcalines et même de l'ammoniaque.

Pour les évaporations avec l'acide fluorhydrique, les calcinations et aussi les fusions, on fait usage de petites cuillers en platine ayant un diamètre de 9 à 15^{mm}; on pourra aussi calciner et fondre de petites quantités de matières à l'aide de fils de platine disposés comme pour les essais au chalumeau. Le nettoyage

des fils et cuillers demande un soin minutieux; aussi donnera-t-on la préférence aux cuillers à tige courte et fabriquées d'un seul morceau de platine sans soudure (1).

Les lampes pour les opérations microchimiques doivent être construites de manière qu'on puisse réduire la flamme à une très petite dimension. Pour le chauffage et la concentration de petites gouttelettes, une flamme ayant une hauteur de 1^{cm} est encore trop grande. Les becs de Bunsen donnant une petite flamme lumineuse, quand on a fermé le registre d'accès de l'air, sont d'un bon usage pourvu que cette flamme soit assez petite. Dans la plupart des cas, on sera obligé, pour qu'il en soit ainsi, de rétrécir légèrement l'orifice d'où sort la petite flamme. On peut encore, pour se procurer une flamme veilleuse, se servir d'un bec de Bunsen dont on a enlevé le tube vertical. Quant aux lampes à alcool, il est assez difficile de diminuer leur flamme au degré voulu; ceci devient plus facile lorsqu'on a ajouté à l'alcool 5 pour 100 de térébenthène. Il est bien préférable d'employer comme combustible les huiles grasses, en se servant comme mèche d'un seul gros fil de coton. Un bain-marie de petites dimensions, comme l'a proposé M. Streng (2), rend de bons services pour les évaporations; cependant je préfère encore opérer avec une flamme nue aussi petite que possible.

Les compte-gouttes du commerce fournissent des gouttes de 0^{cs},05 environ, beaucoup trop grosses pour les opérations dont il est question ici. Quand on veut atteindre une précision aussi grande que possible, on peut encore opérer avec des gouttelettes de 1^{ms}, occupant sur le porte-objet un espace circulaire de 2^{mm} de diamètre. Les valeurs limites de la sensibilité des réactions, que j'indiquerai plus loin, se rapportent toutes à des gouttes pesant 1^{ms}. Pour pouvoir manier aisément des quantités de liquides aussi petites, on se sert de tubes capillaires qu'on fabrique soi-même en étirant un tube de verre de petit calibre. Ils ont sur les pipettes cet avantage que leur préparation coûte peu de temps, de sorte qu'on peut les remplacer chaque fois et se dispenser d'un nettoyage ennuyeux et précaire. Pour l'eau distillée, je recommande une pipette courte dont le bout inférieur est assez effilé pour qu'elle donne des gouttelettes de 2 à 3^{ms} quand on ferme avec le doigt l'extrémité supérieure et qu'on donne avec la pointe une légère secousse sur le porte-objet.

Pour manier les réactifs, on se sert de fils de platine ayant 0^{mm},5 de diamètre attachés à une baguette de verre, ou bien encore de fils de verre de la même dimension. Les crochets de fil de platine fin que j'ai recommandés antérieurement offrent l'avantage qu'ils prennent toujours à peu près la même quantité de liquide lorsqu'ils sont bien nettoyés; mais ils ont le défaut que le nettoyage parfait n'en est pas aussi facile que lorsqu'on se sert d'un fil plus fort et droit; pour avoir un tel fil tout à fait propre en quelques secondes, il suffit de fourbir, de laver et de calciner au rouge la tige métallique (3).

(1) Pour le nettoyage rapide et complet des cuillers, on peut recommander de mouler celles-ci dans une bouillie épaisse de plâtre; après le durcissement de cette masse, on l'imprègne de vernis à la gomme-laque, jusqu'à ce que la surface ait pris un éclat mat. Préparé de la sorte, le plâtre ne s'écaille pas et ne produit pas de poussière.

(2) *Anleitung zum Bestimmen der Mineralien*. Giessen, 1890, p. 64.

(3) Un excellent système pour emmancher les fils de platine, petites spatules de platine, aiguilles à dissection, consiste à faire usage d'un porte-aiguilles construit sur le principe des porte-mines.

Les entonnoirs à filtrer ne se prêtent pas bien aux opérations microchimiques, même si on les met en relation avec la cloche de la machine pneumatique, comme l'a recommandé M. Rosenbusch (1). Le maniement de ce dernier appareil est beaucoup trop embarrassant, on emploie des quantités trop grandes de liquide, même si l'entonnoir est aussi petit que possible, et l'on est obligé de se garantir contre le rejaillissement du liquide sur le porte-objet.

Le seul arrangement pour filtrer dans les recherches microchimiques, qui satisfasse à toutes les exigences raisonnables, est celui qui a été décrit par M. Streng (2). Celui-ci met le porte-objet chargé du liquide à filtrer sur une boîte de carton retournée (à une distance d'environ 5^{mm} du bord de celle-ci), dont les bords latéraux sont coupés en biais, de manière que le fond tourné en haut ait une légère inclinaison, et il fait filtrer la liqueur sur un autre porte-objet voisin au travers d'une bande de papier à filtrer large de 2^{mm}. Le perfectionnement suivant de ce procédé, récemment communiqué par l'auteur, est encore plus sûr; il consiste à découper la bande de papier à filtrer en forme d'Y, à appliquer sur la plaque la bande mouillée d'eau, de telle sorte que le manche vienne en contact avec le second porte-objet, et enfin à déposer la goutte à filtrer entre les dents de la fourchette de papier ainsi formée. Les mesures données par M. Streng à ses bandes de papier (2^{mm} de large sur 25^{mm} de long) m'ont paru trop grandes encore. On peut très bien les réduire à 1^{mm} sur 10^{mm}; avec ces dimensions la filtration marche encore assez vite, mais la quantité de liqueur retenue entre la plaque et le papier est quatre fois plus petite. Il va sans dire qu'on peut diminuer considérablement la hauteur de la boîte et substituer aux mesures de 10 et 12^{mm}

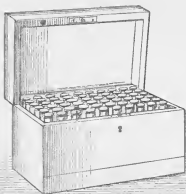


Fig. 2. — Boîte à réactifs pour l'analyse microchimique, construite sur les indications de M. Behrens. Dans le tiroir, sous la boîte, une petite pince à bords de platine, un fil de platine emmanché, deux petites capsules de platine, etc.

d'une lame mince en platine percée d'un petit trou. Au moyen de baume du Canada, on la colle sur la lame de substance de telle sorte que le petit orifice

celles de 5 et 7^{mm}. En outre il vaut mieux prendre, au lieu d'une boîte de carton, un morceau de bois raboté obliquement et long de 5^{cm}. La liqueur retenue entre le papier et le porte-objet est d'environ 3^{ms} au cas le plus favorable; on ne peut donc pas filtrer des gouttes de moins de 0,01^{cc} sans les diluer, aussi fera-t-on bien d'éviter autant que possible la filtration.

Pour isoler des cristaux déterminés d'une préparation de roche taillée en lame mince, M. Streng (3) se sert

(1) *Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine*, t. I, p. 103. Stuttgart, 1873

(2) *Loc. cit.*, p. 65.

(3) *Loc. cit.*, p. 68-69.

se trouve précisément au-dessus du cristal qu'on veut attaquer; on dissout à l'aide d'alcool le baume qui s'est introduit dans l'orifice et l'on fait agir le dissolvant. Il est nécessaire que la lame de platine soit très mince et que l'orifice n'ait pas de rebords, parce qu'en ce cas la diffusion du dissolvant se trouve beaucoup retardée. Remarquons à ce sujet qu'il est très difficile d'ajuster de petits cristaux sous l'étroit orifice et que cette méthode est peu sûre, l'orifice se déplaçant fréquemment lors de la fusion du baume du Canada. Aussi est-il préférable de couvrir toute la préparation d'un enduit mince de baume, puis de dénuder le cristal en enlevant sous le microscope l'enduit au moyen d'une aiguille à dissection.

Quant aux autres ustensiles pour les analyses microchimiques, il me faut nommer encore une petite pince à bouts de platine, une petite spatule en platine qu'on pourra remplacer au besoin par une lame étroite du même métal, un petit mortier en agate et des bandes de papier parchemin ou de papier fort pour couvrir les grains à broyer, enfin des bandes de papier à filtrer propre et exempt de poussière servant à absorber de petites quantités de liquide, à nettoyer les fils de platine, etc. (1).

LISTE DES RÉACTIFS

1. *Eau distillée.* — On la conserve dans une petite pissette et on la remplace fréquemment par de l'eau récemment distillée, parce qu'elle dissout à la longue des traces d'alcalis et de silice, même si la fiole est en verre vert.

2. *Acide sulfurique.* — On prend un mélange à volumes égaux d'acide concentré et d'eau.

3. *Acide azotique.* — On mélange volumes égaux d'eau et d'acide de densité 1,4.

4. *Acide chlorhydrique.* — On prend l'acide de densité 1,12 employé habituellement dans les analyses qualitatives.

5. *Acide fluorhydrique.* — Ce réactif étant d'une conservation et d'un emploi très difficile, on sera conduit dans la plupart des cas à lui préférer le suivant.

6. *Fluorure d'ammonium.* — On s'assure d'abord au moyen du chlorure de sodium que le sel est exempt de silicium (voir plus loin la réaction du sodium). On peut purifier le sel en le chauffant avec un peu d'ammoniaque, le soumettant à une sublimation fractionnée et rejetant le premier et le dernier quart du produit. On le conserve sous forme de poudre grossière dans des tubes d'ébonite. Additionné d'un acide fort, il agit à la façon de l'acide fluorhydrique, mais avec moins d'énergie. Dans ces sortes d'attaques, il faut surtout avoir soin de chauffer fortement après l'évaporation, afin de chasser complètement les sels ammoniacaux et d'éviter ainsi le risque de conclure à tort en faveur de la présence du potassium, du rubidium ou du césium.

(1) Les lecteurs qui voudraient se livrer à des recherches microchimiques trouveront le matériel et les réactifs nécessaires, notamment chez E. Cogit et C^e, 49, boulevard Saint-Michel, Paris, et chez le D^r R. Muencke, 58, Luisenstrasse, Berlin.

7. *Acide acétique*. — On étend l'acide cristallisable de 10 à 20 p. 100 d'eau ; ce mélange a la propriété de retarder quelques réactions.

8. *Acide oxalique*. — On le conserve sous forme de petits cristaux ou de poudre fine ; ce réactif sert à précipiter diverses substances.

9. *Silice*. — On emploie la poudre fine qu'on obtient dans la préparation de l'acide fluosilicique.

10, 11. *Potasse et Soude*. — Le mieux est de conserver ces réactifs à l'état sec et d'en dissoudre de temps en temps de petites quantités dans 2 p. d'eau. La remarque faite au sujet de la conservation de l'eau distillée s'applique de même ici. La potasse s'emploie plus habituellement que la soude ; on préférera cependant celle-ci dans certains cas, par exemple lorsqu'il s'agit de déceler la présence du tantale ou du niobium.

12. *Ammoniaque*. — On prend la solution employée dans l'analyse qualitative.

13. *Magnésium*. — Il suffit de se procurer la poudre de magnésium du commerce ; on l'emploie dans la recherche du sélénium.

14. *Zinc*. — Le zinc en poudre, du commerce, est trop chargé d'oxyde pour le but qu'on se propose. Il vaut mieux laminer du zinc chauffé à 150° ; on nettoie ces lames par le rabotage et l'on rejette les bords en les rognant. Lorsqu'on a besoin de zinc pour les réactions, on en détache au couteau de petits copeaux. Le zinc sert à la précipitation préalable de plusieurs métaux.

15, 16. *Azotate de potassium et chlorate de potassium*, en petits cristaux.

17. *Eau oxygénée*. — Ce réactif est d'un fréquent usage pour les oxydations. Souvent on se sert aussi pour le même but du sel suivant.

18. *Azotite de potassium*. — On en fait usage pour les oxydations et pour la précipitation du cobalt, du nickel et du rhodium. Ce réactif s'emploie en solution concentrée.

19. *Bicarbonate de sodium en poudre*. — Ce sel précipite le strontium, le calcium et le zinc d'une manière très caractéristique et sous ce rapport présente des avantages sur le carbonate neutre. Dans le cas où l'on aurait besoin de ce dernier sel (pour quelque décomposition par voie sèche), on le préparerait sur le moment en calcinant un peu de bicarbonate.

20. *Carbonate d'ammonium*. — Le sesquicarbonat du commerce, en poudre grossière, sert à précipiter le lithium et à dissoudre les oxydes de glucinium, d'uranyle, de thorium et d'yttrium.

21. *Chlorure de potassium ou mieux de rubidium*. — On peut employer le chlorure de potassium comme réactif pour la recherche du platine, de l'étain et de l'antimoine ; cependant le chlorure de rubidium qu'on conserve et qu'on applique comme le sel de potassium, sous forme de petits cristaux, est de beaucoup préférable, parce que la sensibilité de la réaction en devient bien plus grande.

22. *Chlorure de césium*. — Le chlorure de césium appliqué comme je viens de le décrire, produit les mêmes réactions avec une sensibilité plus grande encore que le chlorure de rubidium ; en outre ce sel, ainsi que le bisulfate de césium SO^4CsH recommandé par M. Streng, sont les meilleurs réactifs pour la recherche de l'aluminium. On les emploie en solution concentrée.

23. *Chlorure de sodium en poudre*. — Sert à la recherche du silicium et du fluor.

24. *Chlorure d'ammonium* en poudre. — Ce sel s'emploie dans la recherche du magnésium, du vanadium et des sels platinéux ; il sert en outre à la précipitation des sels d'argent et des sels mercuraux.

25. *Iodure de potassium* ou au lieu de ce sel, l'*iodure de sodium* moins hygroscopique. — Réactif employé pour attester la présence du plomb, du thallium, du palladium, du mercure, de l'étain, de l'antimoine et du bismuth. L'iodure d'ammonium sert pour quelques séparations.

26. *Ferrocyanure de potassium*. — En outre des précipités à colorations caractéristiques donnés par les sels ferriques et coivriques, ce sel produit des précipités cristallins dans les solutions des sels céreux, des sels de didyme, de baryum et de calcium.

27. *Fluosilicate d'ammonium* en poudre. — Ce sel se prépare en sursaturant par le carbonate d'ammonium une solution d'acide fluosilicique ou en chauffant avec de la silice finement divisée une solution concentrée de fluorure d'ammonium, jusqu'à ce que tout dégagement d'ammoniaque ait cessé. Dans les deux cas, on évapore à siccité et l'on soumet le résidu à la sublimation ; le premier quart du produit peut contenir du fluorure d'ammonium. Le fluosilicate d'ammonium sert, au lieu de l'acide fluosilicique, à la recherche du sodium ainsi qu'à la recherche et à la séparation du baryum.

28. *Sulfate de potassium* en poudre grossière. — S'emploie souvent pour séparer le zirconium, le cérium, le lanthane et le didyme ; additionné d'acide sulfurique (bisulfate de potassium), il sert à faire des attaques à une température élevée.

29. *Dichromate de potassium*. — Excellent réactif pour la recherche de l'argent, ainsi que pour distinguer le baryum du strontium.

30, 31. *Oxalate de potassium* ou d'ammonium, *bioxalate de potassium*, tous deux en poudre. — Ces réactifs qui, dans divers cas, remplacent l'acide oxalique, doivent être soumis à un essai spécial, afin qu'on s'assure de l'absence de sels doubles peu solubles qui souillent souvent l'oxalate de potassium et qui pourraient donner lieu à des erreurs. A cet effet, on transporte des cristaux de 2 à 3^{me} dans une goutte d'eau, et l'on observe au microscope, avec un grossissement de 50 à 80 diamètres, si la dissolution se fait régulièrement ou si de petits cristaux nettement accusés ressortent et restent longtemps indissous. Dans ce dernier cas, on fera bien de rejeter le sel, car il ne vaut pas la peine d'être purifié par recristallisation.

32. *Tartrate de potassium* ou *tartrate sodico-potassique* bien cristallisé, l'un et l'autre en poudre. — Ces réactifs précipitent en solutions neutres ou acidulées par l'acide acétique, le calcium et le strontium sous forme de grands cristaux magnifiques.

33. *Acétate de sodium* en petits cristaux. — On l'emploie souvent pour mitiger l'action des acides forts à l'état libre ; on peut le remplacer par l'acétate d'ammonium. Pour la précipitation de l'aluminium et du fer, les formiates sont préférables aux acétates.

34. *Phosphate disodique* en poudre. — Dans les solutions ammoniacales, le magnésium est décelé par ce réactif avec une extrême sensibilité ; dans les solutions acides, il sert à la précipitation du molybdène ou du tungstène. On

peut encore très bien se servir pour les mêmes objets du sel de phosphore qu'on emploie dans les essais au chalumeau.

35. *Molybdate d'ammonium* en poudre. — La solution de ce sel dans l'acide azotique doit se dessécher par l'évaporation à chaud en formant une pellicule blanche à grains très fins. Des grumeaux cristallins, jaunes, indiqueraient la présence du phosphore ou du silicium pour lesquels le molybdate d'ammonium est un des réactifs les plus sensibles.

36. *Sulfate thalleux* en poudre. — C'est un des réactifs les plus précieux pour l'analyse microchimique. Pour la recherche des halogènes, chlore, brome et iode, ainsi que pour le platine, le sulfate de thallium donne les réactions les plus sensibles; il produit des composés caractéristiques avec le chlorure aurique, avec les chromates, molybdates et tungstates, enfin avec le sulfate d'yttrium et avec les carbonates d'uranyle et de thorium.

37. *Chlorure de baryum* en poudre fine. — Ce sel peut servir à démontrer la présence du silicium, du fluor, de l'étain et du titane. Son emploi dans les réactions microchimiques est beaucoup plus restreint que dans l'analyse qualitative ordinaire.

38. *Azotate de strontium* en poudre. — Réactif des carbonates solubles.

39. *Acétate de calcium* en poudre grossière. — Ce sel peut être employé pour la recherche de l'acide sulfurique. Remarquons en passant que les acétates de strontium et de baryum se conservent et s'appliquent de même très bien.

40. *Acétate de magnésium* en solution concentrée. — Dans quelques cas spéciaux, ce réactif est appliqué dans le même but que les acétates de sodium ou d'ammonium; on l'emploie encore pour la recherche du sodium et de l'urane, d'après le procédé de M. Streng et pour celle de l'acide phosphorique.

41. *Carbonate de magnésium*. — S'emploie dans quelques cas spéciaux pour neutraliser les acides.

42. *Chlorure d'aluminium*. — En mélangeant ce réactif avec le chlorure de césium, on peut l'employer comme réactif très sensible et en même temps très caractéristique pour la recherche de l'acide sulfurique.

43. *Sulfate ou chlorure ferreux*. — Ces sels ne servent qu'à la recherche du cyanogène. On les prépare lors de chaque essai en dissolvant dans l'acide du fil de clavier ou bien encore on se procure une petite provision de sel de Mohr (sulfate ammoniaco-ferreux).

44. *Sulfate de cuivre*. — Ne sert qu'à la recherche des sels platinés.

45. *Acétate de plomb* en poudre grossière. — Comme réactif de l'acide sulfurique, ce composé surpasse, au point de vue de la sensibilité, l'acétate de calcium et le mélange des chlorures de césium et d'aluminium, mais il est d'une application moins facile.

46. *Azotate de bismuth*. — On se procure de l'azotate basique; la solution de ce sel dans l'acide sulfurique sert à la recherche simultanée du potassium et du sodium.

47. *Chlorure stanneux*. — Le mieux est de préparer ce réactif chaque fois qu'on en a besoin en dissolvant une petite feuille d'étain dans l'acide chlorhydrique; il sert exclusivement pour la recherche de l'or ou du chlorure mercurique.

48. *Chlorure stannique*. — Ce réactif, conservé en solution concentrée, doit être exempt de chlorure métastannique, parce que ce dernier composé donne lieu à des réactions anormales. Le chlorure stannique modifie d'une façon très caractéristique la précipitation du baryum, du strontium et du calcium.

49. *Chlorure mercurique en poudre*. — Le chlorure mercurique modifie les réactions de plusieurs métaux de la série magnésienne et par là se prête à une réaction propre à reconnaître le glucinium. Après addition d'une solution de thiocyanate potassique en quantité suffisante pour dissoudre le précipité de thiocyanate mercurique formé tout d'abord, il sert de réactif très caractéristique pour la recherche du cobalt, du zinc et du cuivre. Tout le monde connaît l'emploi du chlorure mercurique pour reconnaître l'étain ou l'ammoniaque.

50. *Azotate d'argent en poudre*. — Ce réactif sert presque exclusivement à la recherche des acides chromique et vanadique. Lorsqu'il s'agit de constater la présence du chlore, du brome et de l'iode, il est inférieur aux sels platiniques sous le rapport de la sensibilité.

51. *Azotate palladeux*. — Ce réactif, excellent pour la recherche de l'iode, peut être remplacé, pour cet objet, dans l'analyse microchimique, par l'amidon en poudre.

52. *Chlorure aurique en solution au 1/50°*. — La réaction du chlorure aurique sur le chlorure stanneux est très utile en analyse microchimique.

53. *Acide chloroplatinique*, en solution au 1/10°, légèrement acide. — C'est le meilleur réactif pour démontrer la présence du potassium, du rubidium, du césium, du thallium et de l'ammonium. Il faut s'assurer que l'évaporation d'une goutte de ce réactif sur un porte-objet, ne fournit pas de cristaux octaédriques.

54. *Sulfate platinique*, en solution au 1/20°. — On le prépare à un degré de pureté suffisant, en évaporant à plusieurs reprises une solution d'acide chloroplatinique avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution évaporée avec un peu de sulfate ou d'azotate de potassium ne produise plus sur le porte-objet que des cristaux prismatiques, sans mélange de cristaux octaédriques. Le sulfate de platine, additionné de nitre ou de sulfate de potassium est un réactif très caractéristique pour le chlore, le brome et l'iode; si, au lieu des sels de potassium, on emploie les sels correspondants du césium ou du thallium, le réactif surpasse tous les autres en sensibilité.

Quelques autres réactifs seront cités incidemment au cours des pages suivantes.

DES RÉACTIONS PARTICULIÈRES A CHAQUE ÉLÉMENT

1. Potassium.

a. Précipitation à l'état de *chloroplatinate*, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$. Limite : 0,5 μ ^{gr} de potassium.

b. Précipitation à l'état de *phosphomolybdate*, $\text{PO}_4\text{K}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Limite : 0,3 μ ^{gr} de potassium.

c. Précipitation à l'état de *sulfate bismuthico-potassique*, $3\text{SO}_4\text{K}^2 \cdot (\text{SO}_4)_3\text{Bi}^2$. Limite : 0,2 μ ^{gr} de potassium.

a. On emploie comme réactif une solution d'acide chloroplatinique au $\frac{1}{10}$ (4), celle-ci ne doit pas déposer de cristaux octaédriques lors de l'évaporation. On en

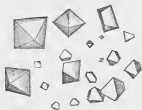


Fig. 3. — Chloroplatinate de potassium (120 diam.). Les gros cristaux ont été formés par évaporation lente.

met une gouttelette au milieu de la goutte d'essai, en ayant soin que celle-ci soit neutre ou faiblement acide. Dans les solutions concentrées, il se forme immédiatement un trouble cristallin jaune; les solutions diluées donnent par évaporation, ou bien plus vite lorsqu'on les a chauffées doucement, puis abandonnées au refroidissement, des octaèdres plus gros, nettement délimités, atteignant 10 à 50 μ , et se présentant parfois sous la forme de tables hexagonales par suite d'aplatissement et de combinaison avec les facettes du cube (fig. 3). Un excès d'acide sulfurique entrave la réaction; en pareil cas, on neutraliserait l'effet nuisible de ce réactif par l'addition d'acétate de sodium ou de magnésium. Cette réaction est une des plus belles; seulement, elle n'est décisive qu'à la condition qu'il n'y ait pas d'ammonium, de rubidium ou de césium.

b. Le réactif à employer est l'acide phosphomolybdique (2); ce composé fournit par évaporation, en l'absence des sels de potassium ou d'ammonium, des cristaux octaédriques jaunes. Ceux-ci cependant se dissolvent rapidement dans une



Fig. 4. — Phosphomolybdate de potassium (120 diam.).

goutte d'eau, sans laisser comme résidu une poudre cristalline jaune. Pour appliquer ce réactif, on ajoute une grosse goutte à la liqueur à essayer, après avoir acidulé celle-ci par l'acide chlorhydrique ou azotique. La précipitation a lieu comme dans la réaction précédente; les petits cristaux sont de la même couleur, avec une réfringence considérable; ils offrent la combinaison des faces du système cubique, p , a^1 , b^1 , fortement arrondies, avec un aspect souvent sphérique; ils s'amoncellent particulièrement aux bords de la goutte (fig. 4). Cette réaction est surtout précieuse lorsqu'on a affaire à des solutions très acides. On

doit observer ici les mêmes précautions que dans la réaction a.

c. On dissout dans l'acide sulfurique un peu d'azotate de bismuth, en ajoutant au besoin un peu d'acide azotique dilué. On met une gouttelette de ce liquide en contact avec la solution concentrée du sel où l'on recherche la potasse. Bientôt, on voit apparaître, à partir des points de contact, des lames hexagonales qui se développent lentement pour former des cristaux rhomboédriques étoilés ($a^1, p, e^{1/2}$) de 30-60 μ ; un excès d'acide azotique ralentit la réaction. Celle-ci trouve souvent son application dans la recherche simultanée du sodium et du potassium (voyez plus loin Sodium, 2 d et Bismuth, 48 c, fig. 58).

Pour compléter la liste des réactifs du potassium, je fais encore mention de

(1) Behrens, *Mikrochemische Methoden. Versl. en Med. d. K. Akad. van Wet. te Amsterdam*, 1881, p. 22, et *Ann. de l'Éc. polyt. de Delft*, t. 1, p. 193.

(2) Behrens, *ibid.*

l'acide fluosilicique, préconisé par Boricky (1), et du sulfate céreux dont j'ai moi-même recommandé l'emploi (2). Ni l'un ni l'autre de ces deux réactifs n'est du reste comparable aux réactifs cités en a, b et c. Pour ce qui est de la production accidentelle des petits cubes de *fluosilicate de potassium*, $\text{SiFl}^1.2\text{KFl}$, voir plus loin l'article *Silicium*.

2. Sodium.

a. Précipitation à l'état d'*acétate double d'uranyte et de sodium* $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{UO}^2. \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Na}$. Limite : $0,8\mu^{\text{sr}}$ de sodium.

b. Précipitation à l'état d'*acétate tripte d'uranyte, de magnésium et de sodium*, $3(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{UO}^2. (\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Mg}. \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Na}, 9\text{H}^2\text{O}$, Limite : $0,4\mu^{\text{sr}}$ de sodium.

c. Précipitation à l'état de *fluosilicate*, $\text{SiFl}^1.2\text{NaFl}$. Limite : $0,16\mu^{\text{sr}}$ de sodium.

d. Précipitation à l'état de *sulfate sodico-bismuthique*, $3\text{SO}^4\text{Na}^2. 2(\text{SO}^4)^3\text{Bi}^2$. Limite : $0,04\mu^{\text{sr}}$ de sodium.

a. On se sert comme réactif d'une solution d'acétate d'uranyte dans l'acide acétique (3). La liqueur contenant le sodium doit être évaporée à sec, ou tout au moins concentrée fortement, parce que la réaction est à peine sensible pour une liqueur diluée au $1/50^{\text{e}}$. Les cristaux du sel double se forment aux bords de la goutte; ce sont des tétraèdres bien définis, d'un jaune clair, mesurant environ 50μ (fig. 5). Cette belle réaction est entravée par les acides forts, de même que par un excès de sels d'ammonium. D'après M. Streng, elle est aussi contrariée par l'acide chloroplatinique; on fera bien d'en tenir compte dans la recherche simultanée du sodium et du potassium.

b. D'après M. Streng (4), la réaction décrite en a se modifie lors de la présence des métaux de la série magnésienne, magnésium, fer, nickel, cobalt, cuivre, en ce sens qu'il se forme des acétates triples hydratés ne contenant qu'environ 1,3 p. 100 de sodium. Ils sont presque incolores; leurs formes dérivent d'un rhomboèdre et comprennent les faces $a^1, p, e^1, (b^1/3, d^1, d^1/3)$; suivant qu'il y a prédominance de l'une ou l'autre de ces facettes, ou que le point de vue est différent par rapport aux cristaux, on observe des aspects très divers, ceux de tétraèdres, de lamelles hexagonales, de dodécaèdres ou d'ico-

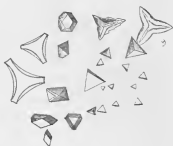


Fig. 5. — Acétate double d'uranyte et de sodium. A gauche, cristaux d'acétate tripte d'uranyte, de sodium et de magnésium (50 diam.).

(1) Loc. cit., p. 17.

(2) Behrens, *Mikrochemische Methoden*, p. 24, et *Ann. de l'Éc. polyt. de Delft*, t. I, p. 194.

(3) Streng, *Ber. d. oberhess. Ges. f. Nat. u. Heilk.*, t. XXII, p. 258.

(4) *Ber. d. oberhess. Ges. f. Nat. u. Heilk.*, t. XXIV.

saédres. Leur grosseur atteint 120μ (fig. 5, à gauche). Aux métaux cités par M. Streng, il convient d'ajouter le glucinium, le zinc et le cadmium.

c. Au lieu de l'acide fluosilicique recommandé par Boricky, il vaut mieux employer comme réactif le fluosilicate d'ammonium, sel facile à purifier par sublimation fractionnée et qui se conserve sans s'altérer. On ajoute ce sel soit à l'état sec, soit en solution concentrée au liquide rendu passablement acide. Si la teneur en sodium est assez considérable, on voit paraître des rosettes hexagonales élégantes mesurant $80-120\mu$; dans les solutions diluées, il se forme des cristaux hexagonaux et des prismes raccourcis, d'environ 70μ , offrant les faces mb^1 . Les

individus un peu gros de fluosilicate sodique sont nettement teintés d'une légère nuance rosée. Cette réaction n'est pas entravée par la présence d'acide chloroplatinique (fig. 6).

d. M. Heintz prétend, mais à tort, que le sulfate de bismuth ne donne pas de sel double cristallisé avec le sulfate de sodium. Il est vrai que l'on obtient un précipité cailleboté et d'apparence amorphe en employant des solutions concentrées, mais la combinaison se sépare à l'état cristallisé si elles sont quelque peu diluées et acidulées par l'acide azotique. Ce dernier acidulés ralentit considérablement la réaction, de sorte que des solutions diluées peuvent parfois rester



Fig. 6. — Fluosilicate de sodium (100 diam.).

limpides pendant un certain temps; cependant, lorsqu'on les chauffe doucement, ces liqueurs se troublent bientôt par la séparation de petits cristaux bacillaires. La section transversale hexagonale mesure 16μ et leur longueur 80μ au plus. Les cristaux offrent la double réfraction uniaxe.

Le sulfate de bismuth rend de bons services lorsqu'il s'agit de reconnaître à la fois la présence du sodium et celle du potassium. Pour obtenir une réaction sûre, on pourra agir ainsi qu'il suit : on dissout quelques milligrammes de sous-azotate de bismuth dans un peu d'acide sulfurique et dans une quantité triple environ d'acide azotique; afin de mieux localiser la réaction du sel de sodium, on ajoute une gouttelette de glycérine d'environ 1^{mm} , et l'on étend la liqueur de manière que la couche liquide ait une épaisseur de $0^{\text{mm}},3$, puis on y ajoute le sel à essayer sous forme de sulfate sec ou pâteux. Une très petite parcelle suffit, pourvu qu'on ait la patience d'attendre la réaction, parce que la glycérine, comme l'acide azotique, concourent à la ralentir. Au bout de deux minutes, on chauffe à $50-60^{\circ}$, et deux autres minutes après, les cristaux bacillaires du sel sodique se sont assez complètement formés, s'annonçant autour de l'endroit qu'on a touché avec le fil de platine chargé du sel à examiner. Quant aux lamelles du sel potassique, elles se développent beaucoup plus lentement et se dispersent sur un rayon beaucoup plus considérable.

Le sulfate cérique que j'avais employé auparavant (1), est à peu près égal sous le rapport de la sensibilité au sulfate de bismuth, mais les cristaux du sulfate sodico-cérique, sont trop petits et trop imparfaits pour qu'on les distingue facilement et sûrement de ceux du sel potassique correspondant. (Voir plus loin Cérium, 15 a). Le pyro-antimoniate de potassium préconisé par MM. Fremy et

(1) Behrens, *Mikr. Meth.*, p. 24; *Ann. de l'Éc. polyt. de Delft*, t. 1, p. 194.

Haushofer (1), a, de même, une valeur douteuse; car on n'obtient de cristaux bien formés que dans les solutions diluées, et après une longue attente; la marche de la réaction est un peu lente et est entravée par la présence du calcium et du magnésium. (Voir du reste plus loin *Antimoine*, 49 d et fig. 60).

3. Lithium.

- a. Précipitation à l'état de *carbonate*, CO_3Li^2 . Limite : $0,36\mu^{\text{sr}}$ de lithium.
- b. Précipitation à l'état de *fluorure*, LiFl . Limite : $0,23\mu^{\text{sr}}$ de lithium.
- c. Précipitation à l'état de *phosphate trilitique*, $\text{PO}_4\text{Li}^3, \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Limite : $0,4\mu^{\text{sr}}$ de lithium.

a. La précipitation par le carbonate d'ammonium (2) est préférable à celle qu'on pourrait faire par d'autres carbonates. Dans les solutions diluées, la formation des cristaux ne commence que pendant l'évaporation; elle a sous ce rapport beaucoup d'analogie avec la manière dont se sépare le gypse dans les solutions étendues. D'autre part, les fines aiguilles et les prismes du carbonate de lithium ressemblent un peu au sulfate d'ammonium, du reste on les distingue très aisément par l'addition d'eau : en effet, le sulfate d'ammonium s'y dissout aussitôt, et le carbonate de lithium, au contraire, très lentement.

b. Le fluorure de lithium offre un aspect différent suivant la nature du réactif qu'on emploie pour la précipitation. Le fluorure de potassium produit de petits cristaux cubiques de $15\text{--}20\mu$ et parmi ceux-ci, au voisinage immédiat du réactif, de petits prismes isolés. Le fluorure de sodium fait naître plus lentement des cubes de 20μ et, au voisinage immédiat du réactif, de nombreux prismes hexagonaux nettement terminés (faces m, b^1) de 30μ . Le fluorure d'ammonium donne des cubes de $15\text{--}20\mu$, et lorsqu'il est employé en excès, des rosettes rectangulaires de $80\text{--}100\mu$. La sensibilité atteint $0,5\mu^{\text{sr}}$ de lithium, si l'on emploie le fluorure de sodium; elle s'élève au double par l'addition du fluorure d'ammonium, comme nous venons de l'indiquer plus haut. L'emploi de l'acide fluosilicique n'est pas à recommander.

c. La précipitation par le phosphate de sodium n'a lieu que sous l'influence de la chaleur. L'addition du carbonate de sodium favorise la séparation du phosphate de lithium, mais, même en pareil cas, il est encore nécessaire de chauffer à l'ébullition et la séparation complète ne s'effectue que si l'on évapore à siccité. Le résidu, repris par l'eau, abandonne des grains et des losanges peu solubles, dont la forme n'est pas très caractéristique.

Quant aux autres réactifs, il est à remarquer que l'acide chloroplatinique ne donne point de précipité. L'acide phosphomolybdique et le sulfate de bismuth produisent dans la solution des sels de lithium des précipités analogues à ceux qu'on obtient avec les sels de potassium, mais avec moins d'intensité; il en est de même du chlorure stannique. Le pyro-antimoniate de potassium sépare des solutions lithiques de fines aiguilles groupées concentriquement en concrétions

(1) *Loc. cit.*, p. 99.

(2) Behrens, *Mikr. Meth.*, p. 26; *Ann. de l'Ec. polyt. de Delft*, t. I, p. 196.

sphérolithiques de 30-50 μ ; elles sont plus solubles que les cristaux de sel de sodium qui se présentent sous la forme de lentilles de 8-20 μ .

3 bis. Ammonium.

Voyez plus loin Azote, 53 b.

4. Césium.

a. Précipitation à l'état de *chlorostannate*, $\text{SnCl}^4 \cdot 2\text{CsCl}$. Limite : 1,6 μ ⁸⁷ de césium.

b. Précipitation à l'état de *silicomolybdate*, $\text{Si}(\text{OCs})^4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}^2\text{O}$. Limite : 0,25 μ ⁸⁷ de césium.

a. Dans les solutions pas trop étendues du chlorure de césium, le chlorure stannique précipite, même en présence d'un assez grand excès d'acide chlorhydrique, des octaèdres réguliers incolores, nettement terminés, de 30-40 μ . Il convient d'évaporer à siccité la liqueur à essayer, de reprendre par l'acide chlorhydrique dilué et d'ajouter du chlorure stannique; dans ces conditions, on ne confondra pas facilement le césium avec le potassium ou le rubidium, dont les chlorostannates sont beaucoup plus solubles dans l'acide chlorhydrique. Il en est tout autrement de l'ammonium qui fournit un chlorostannate peu soluble; il faut donc que les sels ammoniacaux aient été chassés par calcination. On peut doubler la sensibilité de la réaction en ajoutant de l'iodure de sodium; les cristaux de l'iodostannate de césium offrent la grosseur et la forme du chlorostannate, mais ils possèdent la couleur jaune du chloroplatinate de potassium.

b. D'après M. Parmentier (1), on peut séparer le césium et le rubidium d'avec le potassium au moyen de l'acide silicomolybdique. On peut employer comme réactif une solution saturée de silicomolybdate d'ammonium; ce liquide n'est pas précipité par les sels de potassium, de sodium ou de lithium. Le chlorure d'ammonium en précipite des cristaux sphéroïdaux de 8-10 μ , le chlorure de césium en produit de 2-6 μ , et le précipité causé par les sels de thallium possède un grain encore plus fin. Tous ces précipités ont du reste le même facies que les phosphomolybdates (fig. 4). Leur précipitation se fait mieux dans les solutions qui contiennent un peu d'acide azotique libre.

L'acide chloroplatinique précipite très énergiquement les sels de césium; la sensibilité de la réaction est à peu près égale à celle produite par le silicomolybdate d'ammonium. Les cristaux de *chloroplatinate de césium* sont des octaèdres d'environ 3 μ . On peut, au lieu de silicomolybdate d'ammonium, employer une solution de chloroplatinate de potassium ou une solution acidulée d'acide chloroplatinique dans 300 parties d'eau; mais en pareil cas il faut avoir soin d'empêcher l'évaporation en couvrant la préparation, parce qu'autrement il se dépose aussi des chloroplatinates de potassium ou d'ammonium. Les solu-

(1) C. R., t. XCII, p. 1234.

tions concentrées des sels de césium sont instantanément précipitées par une solution d'acide chloroplatinique de cette concentration, avec production d'un dépôt cristallin très fin (3-5 μ); s'il y a aussi du rubidium, le chloroplatinate de ce métal se précipite plus tard en cristaux trois fois plus gros.

5. Rubidium.

Précipitation à l'état de *silicomolybdate*, Si (ORb)^4 , 12 Mo O^3 , $x \text{ H}^2 \text{ O}$. Limite : 0,7 μ^{sr} de rubidium.

Les cristaux de silicomolybdate de rubidium se distinguent par leur grosseur de ceux du sel de césium analogue qui vient d'être décrit: ils mesurent 10-20 μ . La limite de la précipitation instantanée est, pour le rubidium, atteinte par la solution au 1/100^e, tandis que le chlorure de césium est encore précipité instantanément par une solution du réactif au 1/300^e.

A l'article *Césium*, j'ai déjà traité de la précipitation du rubidium par l'acide chloroplatinique. La précipitation au moyen de l'acide tartrique ou du tartrate monosodique n'est pas à recommander, parce qu'il se précipite beaucoup de potassium avec le rubidium.

6. Thallium.

a. Précipitation à l'état de *chlorure thalleux*, Tl Cl . Limite : 0,16 μ^{sr} de thallium.

b. Précipitation à l'état d'*iodure thalleux*, Tl I . Limite : 0,03 μ^{sr} de thallium.

c. Précipitation à l'état de *chloroplatinate thalleux*, $\text{Pt Cl}^4 \cdot 2 \text{ Tl Cl}$. Limite : 0,008 μ^{sr} de thallium.

a. L'acide chlorhydrique et les chlorures facilement solubles précipitent les solutions des sels thalleux en produisant des cubes incolores de 10-15 μ , caractérisés par leur forme bien accentuée et par leur pouvoir réfringent considérable (1). Les solutions concentrées déposent des rosettes élégantes régulières de 50-100 μ . Elles sont blanches à la lumière incidente et presque noires à la lumière transmise. Le chlorure thalleux se dissout dans 400 p. d'eau, beaucoup mieux dans les acides sulfurique ou azotique; aussi ceux-ci diminuent-ils la sensibilité de la réaction. Le sel est de même assez soluble dans l'eau chaude; on l'obtient par refroidissement d'une telle solution sous forme de cubes isolés; cette réaction est facile à exécuter et très caractéristique (fig. 7).

b. Les iodures précipitent les sels de thallium beaucoup plus facilement que



Fig. 7. — Chlorure thalleux (presque opaque) et chlorure thallique (paillettes transparentes) (200 diam.).

(1) Behrens, *Mikr. Meth.*, p. 34. — Haushofer, *loc. cit.*, p. 125.

les chlorures (1). Les formes des cristaux sont les mêmes que celles indiquées au paragraphe précédent, seulement les cristaux d'iodure sont plus petits; les rosettes les plus grandes mesurent tout au plus $20\ \mu$; elles ont une couleur jaune foncé et sont presque opaques. L'iodure de thallium peut être recristallisé d'une solution dans l'eau bouillante, surtout après addition d'un peu d'acide acétique, à la façon de l'iodure de plomb.

c. L'acide chloroplatinique précipite encore mieux que l'iodure de potassium; les cristaux de chloroplatinate sont en même temps plus gros que ceux de l'iodure. Ils ont à peu près la moitié de la grosseur des cristaux de chloroplatinate de césium, auxquels du reste ils ressemblent à s'y méprendre. Les cristaux les plus gros s'obtiennent par l'évaporation lente de solutions très diluées.

L'acide phosphomolybdique produit, dans les solutions très acides des sels de thallium, des cristaux de tous points pareils à ceux qui viennent d'être décrits en c. La réaction est cependant beaucoup moins sensible que la précédente; par contre, elle présente l'avantage qu'on peut la contrôler par l'addition d'un excès d'alcali. En effet, le précipité de phosphomolybdate de thallium se transforme par l'action de la potasse ou de la soude en molybdate thalleux MoO_4Ti^3 , dont les propriétés caractéristiques seront décrites à l'article *Molybdène*, 57 b (fig. 62).

Les réactions proposées par M. Haushofer (2) et fondées sur l'emploi de l'acide oxalique et du dichromate de potassium, sont inférieures sous le rapport de la sensibilité aux réactions qui viennent d'être décrites. Les données de M. Haushofer au sujet du *chromate thalleux*, CrO_4Ti^3 , sont incomplètes. Il est vrai qu'on obtient au début une poudre jaune clair, mais celle-ci se transforme, surtout en liqueur acide, au bout de quelques minutes, en aiguilles et en cristaux dentelés magnifiques de *dichromate thalleux*, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ti}^3$. À défaut des réactions fondées sur la formation du chlorure ou de l'iodure de thallium, la formation du chromate pourrait rendre de bons services.

Enfin, je dois faire mention du *chlorure thallique* TlCl^3 , qu'on rencontre quelquefois parmi les produits de réactions microscopiques. Il cristallise en lamelles hexagonales incolores ou gris clair de $20\text{--}50\ \mu$ (fig. 7). Ce sel est plus soluble que le chlorure thalleux et cristallise sans altération dans l'eau chaude; il prend naissance, entre autres circonstances, quand on chauffe le chlorure thalleux avec de l'eau régale ou avec des sels d'or ou d'iridium. Comme plusieurs composés thalleux ont le même aspect que le chlorure thallique, il conviendra de ne pas les confondre entre eux.

7. Argent.

a. Précipitation à l'état de *chlorure*, AgCl . Limite : $0,1\ \mu^{\text{sr}}$ d'argent.

b. Précipitation à l'état de *dichromate*, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ag}^2$. Limite : $0,15\ \mu^{\text{sr}}$ d'argent.

a. Le précipité caillotté et amorphe de chlorure d'argent, qui prend naissance dans la précipitation des solutions argentiques neutres ou acides à la tempé-

(1) Behrens, *ibid.*, p. 36. — Haushofer, *loc. cit.*, p. 123.

(2) *Loc. cit.*, p. 127.

rature ordinaire, n'a aucune valeur dans les réactions microchimiques. Mais on peut le faire cristalliser soit en le chauffant avec un excès d'acide chlorhydrique (Streng), soit en évaporant sa solution dans l'ammoniaque (Haushofer). M. Streng cite comme forme prédominante l'octaèdre, souvent groupé par trois ou quatre cristaux; M. Haushofer a surtout obtenu des cubes, octaèdres, cubo-octaèdres, portant quelquefois les facettes du dodécaèdre rhomboïdal. Pour moi, je préfère la manière d'opérer de M. Haushofer, qui me semble plus facile et d'une application plus générale. On est forcé de recourir à de forts grossissements, parce que les cristaux de chlorure d'argent sont excessivement petits (10μ ou tout au plus 20μ); aussi, pour reconnaître de faibles quantités d'argent, fera-t-on bien de se servir d'un grossissement de 400 diamètres (fig. 8). L'emploi en pareil cas de l'ammoniaque est beaucoup plus commode que celui de l'acide chlorhydrique. Malgré la petitesse des cristaux, cette réaction a une grande valeur, surtout lorsqu'il s'agit de distinguer l'argent au milieu d'une quantité prédominante d'autres métaux. Les sels alcalins, même les chromates, phosphates et arséniate, n'ont aucune influence nuisible. Les chlorures de zinc ou d'antimoine tendent à agrandir les cristaux et font naître surtout des tablettes hexagonales de $20-50\mu$. L'acide chloroplatinique, qui n'entre du reste dans la solution ammoniacale qu'en petite partie, donne lieu à la formation de rosettes cruciformes de $60-90\mu$ et ayant une structure aussi compliquée que celle du chlorure thalleux, formées d'un chloroplatinate d'argent ammoniacal (Birnbau). Le chlorure mercurique et le molybdate d'ammonium entravent la réaction, le chlorure stannique l'empêche totalement.



Fig. 8. — Chlorure d'argent (200 diam.).

b. D'après M. Haushofer, le dichromate de potassium forme dans une solution argentique un précipité consistant en fins bâtonnets brunâtres ou noirâtres et en lamelles frangées. De nombreux essais faits

avec des solutions d'argent de concentrations les plus différentes et acidulées par *très peu* d'acide azotique, traitées soit par le dichromate de potassium, soit par le dichromate d'ammonium, m'ont toujours donné une quantité de gros cristaux prismatiques d'une couleur rouge sang magnifique (fig. 9). Dans l'espace de quelques minutes, on peut obtenir des rectangles et des rhombes de $30 \times 70\mu$ ou des aiguilles dentelées de $300 \times 15\mu$; ces dernières peuvent parfois atteindre, au bout d'un quart d'heure, des dimensions de $2000 \times 40\mu$. La recristallisation du chromate d'argent microcristallin

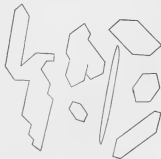


Fig. 9. — Dichromate d'argent (60 diam.).

dans une solution ammoniacale ne me paraît pas recommandable; par contre, j'ai obtenu des résultats magnifiques en précipitant le chromate dans une solution neutre et faisant recristalliser par un chauffage ménagé et renouvelé plusieurs fois avec une trace d'acide azotique. Je préfère cette

réaction ainsi modifiée à celle que j'ai décrite en a, pourvu qu'il n'y ait dans le mélange ni chlorures solubles, ni de grandes quantités de métaux précipitables par le bichromate en solution acide.

M. Haushofer (1) a encore proposé de rechercher l'argent par la formation du carbonate, de l'arsénite, du phosphate, de l'oxalate, du tartrate et de l'acétate; M. Streng (2) appelle l'attention sur l'arséniate. Tous ces composés sont solubles dans l'ammoniaque et les acides forts; l'arséniate AsO_4Ag^3 , qui se présente sous la forme de cristallites rouge brun à trois ou quatre rayons, dérivés du dodécaèdre rhomboïdal, n'est pas attaqué par l'acide acétique libre. L'acétate $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{Ag}$ cristallise surtout très facilement en formant de longues lamelles nacrées qui se prêtent très bien à la recherche microchimique, non pas tant de l'argent que de l'acide acétique.

8. Magnésium.

a. Précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, $\text{PO}_4\text{MgAzH}^2$, $6\text{H}^2\text{O}$. Limite : 0,0012 μ^{sr} de magnésium.

b. Précipitation à l'état de pyro-antimoniate acide de magnésium, $\text{Sb}^2\text{O}^7\text{MgH}^2$, $9\text{H}^2\text{O}$.

a. On peut se servir comme réactif d'un granule du sel de phosphore, usité couramment dans les essais au chalumeau (3). On l'introduit dans la liqueur à examiner, à laquelle on a d'avance ajouté du chlorure d'ammonium et un excès d'ammoniaque et qu'on a chauffée doucement. L'élévation de température recommandée par M. Streng est très favorable à la formation de cristaux bien développés. Des solutions contenant plus de 0,5 pour 100 de magnésium donnent presque toujours des cristallites en forme d'X; ce n'est que vers la fin de la précipitation qu'apparaissent les cristaux caractéristiques hémimorphes, dérivés du système rhombique et mesurant 10-20 μ (fig. 10). Il est à remarquer qu'en outre du composé $\text{PO}_4\text{MgAzH}^2$, $6\text{H}^2\text{O}$, il peut se former des sels de fer, manganèse, cobalt, nickel, isomorphes et de composition analogue. Le fer et le manganèse sont éliminés, par suite d'oxydation, si l'on attend deux minutes après l'addition de l'ammoniaque avant d'ajouter le phosphate. (Voir, du reste, les articles *Cobalt* et *Nickel*, 11 c et 12 b.) Enfin, il convient encore



Fig. 10. — Phosphate ammoniaco-magnésien (200 diam.). Les gros cristaux rudimentaires sont précipités d'une solution à 2 p. 100 de sulfate de magnésium; les cristaux bien formés sont précipités d'une solution très étendue.

de remarquer que parfois la réaction ne réussit pas parce que le liquide ne contient pas une quantité suffisante de sels ammoniacaux.

(1) *Loc. cit.*, p. 120.

(2) Streng, *loc. cit.*, p. 83.

(3) Behrens, *loc. cit.*, p. 21, et *loc. cit.*, p. 197-198.

b. Le pyro-antimoniate acide de magnésium forme des tables hexagonales brillantes, de composition $\text{Sb}^3\text{O}^7\text{MgII}^2, 9\text{H}^2\text{O}$; il prend naissance lors de la précipitation des solutions magnésiennes par le pyro-antimoniate de potassium (réactif de Fremy). Le fait que le sodium et le calcium sont précipités en même temps, ôte à cette réaction beaucoup de sa valeur.

Le ferrocyanure de potassium ne précipite pas les solutions neutres ou acides des sels de magnésium; par addition d'ammoniaque, on voit se former de fines aiguilles et des lamelles d'un sel double. Le tartrate offre des phénomènes analogues. La sensibilité de ces deux dernières réactions n'est du reste pas le dixième de celle de la réaction a.

L'acide oxalique ne fournit pas de précipitation dans les solutions neutres; par l'addition d'un grand excès d'acide acétique, il se dépose de fines aiguilles d'oxalate de magnésium.

Dans les solutions mixtes de magnésium et de zinc, l'acide oxalique précipite un sel double en tablettes hexagonales, mais sans qu'on puisse être suffisamment sûr de cette réaction.

Les solutions magnésiennes additionnées de carbonate monosodique restent longtemps limpides, il ne se forme de flocons que pendant l'évaporation. Si la liqueur renferme en outre du calcium, la cristallisation régulière du carbonate de calcium est empêchée et il se forme un précipité granuleux et sphérolithique.

Le fluosilicate de magnésium, $\text{SiFl}^4\text{MgFl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$, dont la formation a été proposée par Boricky (1), se présente sous l'aspect de cristaux rhomboédriques; comme le fluosilicate de calcium, c'est un sel très soluble.

9. Glucinium.

Précipitation par l'oxalate de potassium. Limite : $0,08 \mu^{\text{gr}}$ de glucinium. La précipitation n'est instantanée que si la concentration du sulfate de glucinium dépasse $1/600^{\circ}$.

Le sulfate de glucinium est précipité par l'oxalate de potassium; il se forme des dendrites d'oxalate de glucinium en forme d'*X*, assez solubles. Un léger excès de réactif occasionne la séparation d'oxalate double de glucinium et de potassium, $\text{C}^2\text{O}^4\text{Gl.C}^2\text{O}^4\text{K}^2$, beaucoup moins soluble, présentant l'aspect de gros cristaux clinorhombiques fortement réfringents et souvent maclés à la façon du gypse. Si l'on emploie un excès d'oxalate plus considérable, il se forme de volumineux agrégats de rhombes. L'oxalate d'ammonium convient beaucoup moins pour provoquer cette réaction et l'oxalate de sodium ne fournit aucun précipité. L'addition de chlorure mercurique a pour effet de rendre prédominante l'apparition des gros cristaux monocliniques, lesquels sont alors mieux formés et allongés suivant une direction. Sous cet état, ils mesurent $120-200 \mu$ et présentent l'aspect de cristaux naturels de gypse, y

(1) Boricky, *loc. cit.*, p. 21.

compris les macles en fer de lance et les groupements de quatre individus formés par la soudure de deux macles par les faces de la pyramide. Ils montrent

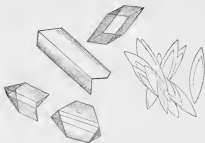


Fig. 11. — Oxalate double de potassium et de glucinium. Les gros cristaux prismatiques sont obtenus avec un excès d'oxalate de potassium, les paillettes lenticulaires à droite avec un excès de sel de glucinium (120 diam.).

des phénomènes de polarisation très vive entre les nicols croisés et l'extinction a lieu sous un angle de 40° (fig. 11).

L'influence favorable du chlorure mercurique se manifeste surtout clairement lorsqu'on est obligé d'amener la cristallisation par l'évaporation des solutions diluées; c'est alors que la ressemblance avec les cristaux de gypse est très frappante. Quand on a affaire à des solutions de carbonate de glucinium dans le carbonate ammonique, il est nécessaire d'évaporer à siccité et de dissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique. Pour que la réaction réussisse, on doit avoir une solution neutre et ajouter un excès

d'oxalate de potassium. La présence de l'aluminium, non plus que celle du magnésium, n'a aucun effet nuisible, les sels de ces métaux n'étant pas précipités par un excès du réactif en question, même en solutions concentrées.

Quant aux réactions proposées par M. Haushofer (1), en vue de faire naître des cristaux de chloroplatinate et de sulfate de glucinium, elles ont peu de valeur, parce qu'elles exigent que le liquide à examiner ne renferme que des sels de glucinium et qu'elles ne sont du reste elles-mêmes pas sensibles. En effet, le sulfate de glucinium est assez soluble et le chloroplatinate doit être rangé parmi les sels déliquescents.

On réussit mieux en appliquant à la recherche du glucinium la réaction de M. Streng au moyen de l'acétate de sodium et de l'acétate d'uranyle; sous ce rapport, le glucinium se comporte comme le magnésium. L'acétate d'uranyle donne avec les sels de glucinium en présence de peu d'acétate de sodium (voyez *Sodium*, 2 b et fig. 5, à gauche) des cristaux rhomboédriques jaune pâle, qui, lorsqu'ils se sont formés lentement, peuvent atteindre une longueur de 200 μ . Si, au contraire, la cristallisation s'est accomplie rapidement, on voit apparaître des cristallites d'aspect tétraédrique. Un excès d'acétate de sodium peut empêcher la formation des cristaux rhomboédriques du sel triple, parce qu'alors il s'engendre au lieu du sel précédent des tétraèdres d'acétate double uranico-sodique. En ce cas, on fera bien d'employer l'acétate d'uranyle et l'acétate d'ammonium et, en cas de besoin, on pourra précipiter par l'ammoniaque et éliminer une partie du sel sodique en absorbant la liqueur par du papier à filtrer.

M. Rössler a proposé une méthode fondée sur la précipitation du phosphate ammoniaco-glucinique : on précipite une solution d'un sel de glucinium par le phosphate d'ammonium, on dissout le dépôt dans l'acide chlorhydrique, on neutralise ensuite le liquide et l'on chauffe jusqu'à l'ébullition. Cette méthode offre

(1) *Loc. cit.*, p. 23 et 24.

cependant l'inconvénient que le précipité, quoique dense et se déposant aisément, n'est pas cristallin du tout.

10. Manganèse.

a. Précipitation à l'état d'*oxalate manganoux*, C^2O^4Mn , $3H^2O$. Limite : $4\mu^{\text{sr}}$ ou $0,5\mu^{\text{sr}}$ de manganèse, suivant que la précipitation se fait par l'acide oxalique ou par un oxalate.

b. Précipitation à l'état de *phosphate ammoniaco-manganoux*, $PO^4MnAzII^4$, $6H^2O$. Limite : $0,3\mu^{\text{sr}}$ de manganèse.

c. Précipitation sous forme de *peroxyde de manganèse*, MnO^2 , par évaporation avec de l'acide azotique et du chlorate de potassium. Limite : $0,2\mu^{\text{sr}}$ de manganèse.

a. Dans les solutions contenant un peu d'acide acétique, l'acide oxalique précipite des étoiles caractéristiques de $100-120\mu$. Chaque étoile se forme par le croisement de trois baguettes incolores, dont chacune a pris naissance par la soudure de deux prismes allongés, terminés par une base inclinée sous un angle de 60° . L'axe de ces prismes coïncide avec la direction de l'extinction en lumière polarisée (fig. 12). La sensibilité de cette réaction est triplée si l'on opère en présence d'un excès d'ammoniaque.

En présence d'une grande quantité de zinc, de nickel et de cobalt, la formation de ces agrégats étoilés se trouve entravée. Des acides forts empêchent la précipitation par l'acide oxalique; un excès de sels alcalins exerce également une influence nuisible.

b. Afin d'éviter l'oxydation rapide des sels manganoux en solution ammoniacale, on chauffe le porte-objet chargé de la solution acide et l'on y ajoute un mélange d'ammoniaque et de phosphate alcalin. Les cristaux de phosphate double atteignent une dimension de 40μ ; ils sont hémimorphes et ressemblent parfaitement à ceux du phosphate ammoniaco-magnésien (voyez fig. 10, p. 28). Pour un examen plus approfondi, on peut les laver à l'eau, ce qui se fait aisément, car les cristaux adhèrent au verre; si l'on ajoute alors de la potasse ou de la soude en même temps qu'une goutte d'eau oxygénée, ils se colorent en brun, tout en conservant leur forme primitive.

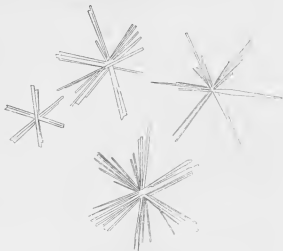


Fig. 12. — Oxalate manganoux (120 diam.).

c. On peut séparer le manganèse, de même que le cobalt, d'avec le magnésium, le zinc et le nickel, en précipitant par l'eau oxygénée la solution ammoniacale. Quant à la séparation du manganèse et du cobalt, elle se fait par ébullition avec l'acide azotique et le chlorate de potassium : si l'on évapore ensuite avec précaution, on obtient une pellicule brun noir de peroxyde de manganèse facile à laver et à étudier plus à fond, soit qu'on applique la réaction décrite en b, soit qu'on fasse un essai au chalumeau par le carbonate de sodium.

Il y a lieu, du reste, de remarquer que toutes les réactions décrites plus haut, appliquées à la recherche du manganèse, ne valent pas, quant à la sensibilité, la réaction au chalumeau qui vient d'être citée, réaction qui est en même temps éminemment caractéristique.

11. Cobalt.

a. Précipitation par l'azotite de potassium. Limite : $0,1\mu^{sr}$ de cobalt.

b. Précipitation par le thiocyanate ammoniaco-mercurique. Limite : $0,3\mu^{sr}$ de cobalt.

c. Précipitation à l'état de *phosphate ammoniaco-cobalteux*, PO^4CoAzH^3 , $6H^2O$. Limite : $0,02\mu^{sr}$ de cobalt.

d. Précipitation à l'état de *chlorure chloropurpuréocobaltique*, Co^2Cl^6 , $10AzH^3$. Limite : $0,2\mu^{sr}$ de cobalt.

a. On peut employer pour cette réaction des solutions acides ou ammoniacales. Dans ces dernières, l'addition d'azotite de potassium produit une coloration jaune brun intense; si l'on ajoute ensuite de l'acide acétique, on voit paraître de très-petits grains jaunes d'un *azotite cobaltico-potassique* $6AzO^3K.(AzO^3)^6Co^2$, $3H^2O$, presque noirs à la lumière transmise, et ayant un diamètre de $2-4\mu$ (1).



Fig. 13. — Azotite cobaltico-potassique (300 diam.).

Lorsque la précipitation a lieu dans une solution chaude et que par là la séparation du composé nommé va plus lentement, les cristaux peuvent atteindre un diamètre de 20μ , et se présentent alors sous la forme de cubes et d'octaèdres d'une teinte jaune très-foncée (fig. 13). La réaction est surtout précieuse, parce qu'elle n'atteste que la présence du cobalt et qu'il est facile de séparer le liquide dans lequel doit se trouver le nickel d'avec le précipité qui adhère au verre. La sensibilité de cette réaction se trouve quadruplée lorsqu'on opère

en présence d'un peu de sel de thallium.

b. Une solution de thiocyanate mercurique dans le thiocyanate d'ammonium fournit avec les sels cobalteux une réaction commode et très-caractéristique. On fera bien d'employer un peu plus de thiocyanate d'ammonium qu'il n'est nécessaire pour dissoudre le sel mercurique et d'éviter des solutions cobalteuses fortement acides, aussi bien que des liqueurs ammoniacales; l'acide acétique n'a du reste presque aucune influence sur la réaction. Les cristaux du

(1) Streng, *Ber. d. oberhess. Ges.*, t. XXIV, p. 58.

thiocyanate cobalto-mercurique $(\text{CyS})^2\text{Co} \cdot (\text{CyS})^2\text{Hg}$, sont de magnifiques rhombes bleus, groupés ordinairement en masses d'une forme particulière ou en agrégats sphériques hérissés d'épines (fig. 14). Les cristaux sont assez solubles dans l'eau chaude et apparaissent de nouveau sur les bords de la goutte pendant l'évaporation. L'ammoniaque décolore le composé; mais l'addition d'acide acétique à la solution ammoniacale permet d'y régénérer les cristaux. L'eau oxygénée en présence de la soude attaque à peine les cristaux, mais brunit l'eau mère.

La réaction au moyen du thiocyanate ammoniaco-mercurique permet de déceler le cobalt, sans qu'il soit nécessaire de le séparer d'avec les métaux analogues. Les sels de nickel, les sels de manganèse, les sels ferreux ne donnent pas de précipité avec ce réactif; les sels de zinc produisent des rhombes incolores; si le zinc est accompagné de cobalt, il se forme des cristaux mixtes d'un bleu pâle. On peut profiter de cette réaction quand il s'agit de rechercher de petites quantités de cobalt en présence d'un grand excès de sels alcalins. Quant aux sels cuivriques, ils produisent des rhombes et des aiguilles dentelées verdâtres; pour la formation de cristaux mixtes avec les sels zinciques et cobalteux, voir *Cuivre*, 23 c.

c. La précipitation s'effectue comme dans la réaction 10 b; les cristaux sont allongés et peuvent atteindre une longueur de 100μ en présence d'un excès de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque. Ils se colorent en brun foncé par l'addition simultanée de potasse et d'eau oxygénée; en appliquant cette réaction, on évitera de confondre le cobalt avec le nickel. Si l'on présume que ce dernier élément se trouve en compagnie du cobalt, on peut revenir à la réaction précédente afin de déceler la présence du cobalt dans les cristaux du phosphate double. A cet effet, on lave légèrement le précipité avec de l'eau, et l'on traite les cristaux par l'acide acétique et le thiocyanate ammoniaco-mercurique. L'addition de chlorure zincique rend de bons services dans cette réaction.

d. La solution où l'on recherche le cobalt est additionnée d'un excès d'ammoniaque, puis de permanganate de potassium (éviter un excès de ce réactif) et chauffée pendant quelques instants; on ajoute alors un excès d'acide chlorhydrique. S'il y a du cobalt, le chlorure purpuréocobaltique se dépose à l'état d'une poudre cristalline violet pourpre, constituée par de petits octaèdres orthorhombiques, très dichroïques (1). On voit parfois se déposer aux bords de la goutte de gros cristaux monocliniques jaune brunâtre, qui disparaissent lorsqu'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique; ils sont probablement formés par du chlorure lutéocobaltique.

Pour séparer le magnésium, le zinc et le nickel d'avec le cobalt (et le manganèse), on peut précipiter ces derniers par l'eau oxygénée en solution ammoniacale.

En ce qui concerne la précipitation par l'acide oxalique, suivant le procédé de M. Haushofer, voir la réaction 12 c.

(1) Terceil, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XXVII, p. 851.

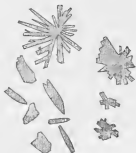


Fig. 14. — Thiocyanate cobalto-mercurique (60 diam.).

12. Nickel.

a. Précipitation par l'azotite de potassium et l'acétate de plomb. Limite : $0,008 \mu^{\text{gr}}$ de nickel.

b. Précipitation sous forme de *phosphate ammoniaco-nickeleux*, $\text{PO}_4^3\text{NiAzH}_2$, $6\text{H}_2\text{O}$. Limite : $0,01 \mu^{\text{gr}}$ de nickel.

c. Précipitation par l'acide oxalique. Limite : $1 \mu^{\text{gr}}$ de nickel.

a. L'azotite de potassium ne produit aucun changement visible ni dans les solutions acides, ni dans les solutions ammoniacales des sels de nickel. Par addition d'azotite de potassium, puis d'acétate de plomb à une solution ammoniacale, on obtient un précipité blanc épais de sous-sels plombiques insolubles; si alors on met une gouttelette d'acide acétique en contact de ce précipité, le nickel se sépare sous la forme du composé $2\text{AzO}^2\text{K} \cdot (\text{AzO}^2)^2\text{Ni} \cdot (\text{AzO}^2)^2\text{Pb}$, offrant l'aspect d'une poudre jaune qui se dépose en partie sur le sel de plomb. On



Fig. 15. — Azotite triple de nickel, de plomb et de potassium (200 diam.).

favorise la réaction en chauffant doucement. Le précipité est soluble dans l'eau et dans l'acide acétique à chaud; il ressemble comme forme et comme couleur à l'azotite cobaltico-potassique (fig. 13). La sensibilité de cette réaction est quadruplée lorsqu'on ajoute un peu d'un sel de thallium. Les sels de baryum, strontium et calcium agissent de la même manière que ceux de plomb, mais l'action est plus lente. Dans le cas où le liquide renfermerait beaucoup d'un sulfate soluble, il faudrait remplacer le sel de plomb par

un sel de calcium; mais alors la réaction devient plus lente et le précipité est moins compact.

b. La précipitation exige beaucoup d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium; elle réussit encore mieux avec le chlorure d'ammonium et le carbonate monosodique. Les cristaux de phosphate ammoniaco-nickeleux sont plus courts que ceux du composé cobalticux correspondant; souvent leur coupe transversale offre la forme d'un carré. Ils ne brunissent pas par addition d'eau oxygénée et de soude caustique. Du reste les solutions ammoniacales de sels de nickel ne subissent de la part de l'eau oxygénée aucune oxydation.

c. L'acide oxalique agit encore plus lentement sur les solutions de sels de nickel que sur celles de sels de cobalt, et la précipitation est en outre moins complète, même après une longue attente. La sensibilité de la réaction n'est que les $2/5$ de celles qu'on atteint avec les sels de cobalt. L'oxalate de nickel $\text{C}_2\text{O}_4^2\text{Ni}$, $2\text{H}_2\text{O}$, se précipite à l'état pulvérulent en troublant la goutte d'essai tout entière et ressemble sous ce rapport à l'oxalate cuivrique.

Un excès d'oxalate de potassium donne lieu à la formation de cristaux pyramidaux. Tandis que les solutions ammoniacales des sels de cobalt, surtout en présence d'une grande quantité de chlorure d'ammonium restent limpides pendant plusieurs heures, l'oxalate de nickel se sépare au bout de quelque temps de pailles solutions sans avoir subi la moindre altération.

La méthode de Laugier pour la séparation du nickel et du cobalt, qui est fondée sur cette différence et qui vient d'être à nouveau préconisée par M. Haushofer, laisse beaucoup à désirer et, en tous cas, met fortement à l'épreuve la patience de l'observateur.

13. Zinc.

a. Précipitation par le carbonate monosodique. Limite : $0,01 \mu^{\text{sr}}$ de zinc.

b. Précipitation par l'acide oxalique. Limite : $0,1 \mu^{\text{sr}}$ de zinc.

c. Précipitation par le thiocyanate ammoniacal-mercurique. Limite : $0,1 \mu^{\text{sr}}$ de zinc.

d. Précipitation par le ferrieyanure de potassium. Limite : $0,05 \mu^{\text{sr}}$ de zinc.

a. Le bicarbonate de sodium précipite dans les solutions acides contenant du cadmium et du zinc, d'abord le cadmium sous la forme de globules de 2μ fortement réfringents. Bientôt après, on voit apparaître un trouble floconneux de carbonate de zinc qui s'éclaircit par addition d'un excès de bicarbonate de sodium, et se transforme en un amas de cristaux tétraédriques (fig. 16) d'un carbonate sodico-zincique, $3\text{CO}^3\text{Na}^2.8\text{CO}^3\text{Zn}, 8\text{H}^2\text{O}$.

La formation de ce composé est très propre à déceler le zinc à côté d'autres métaux en raison de la forme caractéristique des cristaux cités et de leur propriété d'adhérer fortement au verre. Le carbonate potassique produit des tétraèdres plus volumineux, ayant une tendance plus marquée à former des macles; le carbonate de lithium donne lieu à la formation de cristaux encore plus grands et plus hérissés. Les sels d'ammonium entravent à un haut degré la réaction et, sous leur influence, il s'engendre de petits globules de $6-10 \mu$. Les sels de magnésium occasionnent la formation d'un précipité finement granuleux. La présence du cadmium nuit à la formation des tétraèdres lorsque la quantité de cet élément dépasse 5 p. 100.

La manière dont se comportent les solutions ammoniacales diffère essentiellement des phénomènes offerts par les solutions acides. Dès qu'on ajoute du carbonate de sodium, le sel de cadmium se précipite en grumeaux de $2-3 \mu$. Peu de temps après, commence la séparation du composé zincique, aux bords de la goutte. On voit d'abord apparaître des grains cristallins très réfringents qui se développent rapidement pour devenir des tétraèdres dont les dimensions atteignent 25μ ; le cadmium ne trouble presque pas cette réaction. Le cobalt et le nickel se séparent le premier à l'état floconneux, le second à l'état pulvérulent sans nuire à la réaction. Les sels de calcium ont une influence à peine sensible; par contre, les sels de magnésium entravent le développement des tétraèdres et provoquent la formation de grains arrondis ou polyédriques. Une petite quantité de magnésium peut être précipitée de la solution ammoniacale par l'addition ménagée de phosphate de sodium; mais, si le liquide renferme beaucoup de magnésium, on fera mieux de précipiter le zinc et le cadmium à



Fig. 16. — Carbonate sodico-zincique (300 diam.).

l'état métallique ou à l'état d'oxalate. Après avoir ainsi éliminé la plus grande partie du sel de magnésium, on dissout les métaux dans l'acide chlorhydrique ou bien les oxalates par évaporation avec un peu d'acide sulfurique, puis on opère ainsi qu'il vient d'être dit.

b. L'acide oxalique précipite dans les solutions zinciques, même en présence d'une quantité considérable d'acide chlorhydrique, l'oxalate de zinc $\text{C}^2\text{O}^4\text{Zn}$, $2\text{H}^2\text{O}$, en petits cristaux prismatiques de 20-25 μ . Ils sont un peu plus longs que les cristaux analogues de l'oxalate de strontium et ont d'ordinaire des angles et des bords obtus. Les oxalates alcalins précipitent plus rapidement que l'acide oxalique et donnent des cristaux plus petits. L'oxalate de zinc forme avec les oxalates de potassium ou d'ammonium des sels doubles peu solubles ayant la même forme que les composés analogues de cobalt et de nickel : ces sels doubles sont très solubles dans l'ammoniaque et se séparent de cette solution en magnifiques rosettes touffues et frisées de 200-700 μ . Si le liquide contient beaucoup de sel de magnésium, l'acide oxalique précipite un sel double; aux bords de la goutte, on voit se développer des tables hexagonales très pâles de 40-60 μ ; le chlorure d'ammonium les fait disparaître. Les sels de cadmium n'ont aucune influence sur la séparation de l'oxalate de zinc, et ils sont eux-mêmes masqués dans cette réaction par les sels de zinc. La cristallisation de l'oxalate de zinc d'une solution ammoniacale est entravée à un haut degré par la présence du cadmium et plus encore du magnésium; ce dernier a pour effet la formation de petits globules informes au lieu de rosettes.

c. La forme primitive du thiocyanate zincico-mercurique $(\text{Cy S})^2\text{Zn}$. $(\text{Cy S})^2\text{Hg}$ est un prisme rectangulaire allongé; c'est sous cet aspect qu'on voit quelquefois apparaître ce composé dans les solutions très diluées et en présence d'un grand excès de thiocyanate d'ammonium. Les solutions quelque peu concentrées fournissent des produits cristallins fourchus ou dendritiques, souvent aussi courbés et disposés en forme de panaches. La présence d'un sel de magnésium ne nuit pas à la réaction; celle d'un sel de cadmium a une influence à peine sensible mais tend à rendre moins complexes les formes du précipité. La manière dont se comportent les sels de cobalt a déjà été traitée au paragraphe 11 b.

d. Le ferrocyanure de potassium précipite un composé blanc gélatineux, le ferricyanure un sel jaune pulvérulent, et, dans le cas de solutions très diluées et si l'on a soin de ralentir la réaction en faisant diffuser les deux gouttes l'une dans l'autre, des lamelles carrées de 5-12 μ . Cette réaction est très sensible; les sels de magnésium n'exercent sur elle aucune influence. Quant aux sels de cadmium, ils donnent dans des conditions identiques des cristaux de la même grosseur et de la même forme.

Le phosphate de zinc est soluble dans l'ammoniaque sans qu'il se sépare du phosphate double. Avec l'arséniate, au contraire, on obtient en solution ammoniacale des cristaux d'arséniate ammoniaco-zincique, $\text{AsO}^4\text{ZnAs}_2\text{H}^4, 6\text{H}^2\text{O}$, en cristaux hémimorphes appartenant au système orthorhombique et ressemblant par la forme et la grosseur au phosphate ammoniaco-magnésien. Le cadmium se comporte tout à fait comme le zinc.

Quant au *chromate de zinc*, chromate basique $\text{CrO}^{\text{v}}\text{Zn} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{H}^{\text{v}}\text{O}$, il est à remarquer qu'il ressemble au chromate de strontium et se précipite dans les mêmes conditions. Il est soluble dans l'ammoniaque tout comme le chromate de cadmium qui lui ressemble. Les sels de magnésium n'exercent aucune influence sur ces précipitations.

14. Cadmium.

- a. Précipitation par le carbonate monosodique. Limite : $0,01\mu^{\text{sr}}$ de cadmium.
- b. Précipitation par l'acide oxalique. Limite : $0,34\mu^{\text{sr}}$ de cadmium.
- c. Précipitation par le thiocyanate ammoniac-mercurique. Limite : $1\mu^{\text{sr}}$ de cadmium.
- d. Précipitation par le ferrieyanure de potassium. Limite : $0,03\mu^{\text{sr}}$ de cadmium.

a. La précipitation du cadmium par le bicarbonate de sodium, dont il a été déjà fait mention plus haut (voyez 13 a), ne possède pas de valeur caractéristique, en raison du grain très fin du précipité, à moins qu'elle ne soit provoquée dans une solution ammoniacale d'où l'on a auparavant éliminé le magnésium, le nickel, etc., par l'emploi d'un phosphate alcalin. Lorsque la quantité du précipité n'est pas par trop faible, on peut recourir à la réaction b comme moyen de contrôle.

b. L'acide oxalique précipite dans les solutions des sels de cadmium (1) l'oxalate de cadmium $\text{C}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}}\text{Cd} \cdot 3\text{H}^{\text{v}}\text{O}$. Les solutions exemptes de zinc donnent avec l'acide oxalique des rhombes très caractéristiques et des parallélogrammes clinorhombiques de $40-80\mu$ qui éteignent la lumière polarisée sous un angle de 24° (fig. 17). Une proportion de 10 p. 100 de zinc trouble déjà considérablement la réaction et, lorsque la teneur en zinc s'élève à 30 p. 100, on ne voit apparaître que la forme du sel de zinc $\text{C}^{\text{v}}\text{O}^{\text{v}}\text{Zn} \cdot 2\text{H}^{\text{v}}\text{O}$. L'évaporation d'une solution ammoniacale d'oxalate de cadmium peut donner lieu à

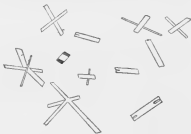


Fig. 17. — Oxalate de cadmium (120 diam.).

la formation de cristaux bacillaires ou tabulaires; en présence de sels zinciques, il ne se fait que des sphérolites qui n'ont rien de caractéristique. Les acides ralentissent la précipitation de l'oxalate de cadmium, et la même influence est exercée par les sels d'aluminium, les sels chromiques ou ferriques. En même temps, la grosseur des cristaux augmente jusqu'à 120μ et l'on voit apparaître de nombreuses macles par croisement. Si l'on ajoute du sulfate d'aluminium et, en même temps, un peu d'acide acétique, la plus grande partie du zinc peut être précipitée, tandis que le sel de cadmium reste en dissolution et peut se séparer plus tard par l'addition d'oxalate de potassium.

Il est bien préférable d'opérer en combinant, comme il suit, les réactions a

(1) Haushofer, *loc. cit.*, p. 53.

et b : on précipite le cadmium en solution ammoniacale par le carbonate monosodique; on soutire la liqueur qui renferme la plus grande partie du zinc, et l'on ajoute au précipité grenu une goutte d'eau et un grain d'acide oxalique.

La séparation au moyen de la potasse donne des résultats moins satisfaisants; l'essai par le carbonate d'ammonium n'est pas non plus suffisamment sûr.

c. Le *thiocyanate cadmico-mercurique* $2(\text{CyS})^2\text{Hg} \cdot (\text{CyS})^2\text{Cd}$ forme de gros prismes rectangulaires ou des cristaux à pointements pyramidaux. En présence des sels de zinc, on n'observe que les formes du thiocyanate zincico-mercurique. Avec les sels cobalteux, le sel de cadmium fournit des cristaux mixtes d'un bleu clair.

d. Le *ferricyanure de cadmium* se présente sous la forme de cristaux jaunes de 3 à 4μ , d'apparence cubique, ressemblant à ceux du ferricyanure de zinc.

En ce qui concerne le chromate de cadmium (1), il est à remarquer que les sels de cadmium se comportent avec le dichromate de potassium tout à fait comme les sels de zinc ou de strontium. Le précipité consiste en un *chromate basique de cadmium* $\text{CrO}^3\text{Cd} \cdot \text{CdO}, 11\text{H}_2\text{O}$. Pour avoir des cristaux bien formés (petits rhomboèdres jaune vif), il faut ralentir considérablement la réaction comme dans le cas des sels de zinc.

La précipitation du cadmium à l'état métallique au moyen du zinc (2) est préférable à celle qu'on pourrait faire par le magnésium. Ce dernier métal précipite rapidement et complètement le zinc et le cadmium de leurs solutions acides. De l'éponge métallique ainsi obtenu, on peut, par l'acide acétique chaud, extraire la plus grande partie du zinc qu'elle renferme.

13. Cérium.

- a. Précipitation par le sulfate de sodium. Limite : $0,02\mu^{\text{sr}}$ de cérium.
- b. Précipitation par le carbonate de sodium. Limite : $0,03\mu^{\text{sr}}$ de cérium.
- c. Précipitation par l'acide oxalique. Limite : $0,04\mu^{\text{sr}}$ de cérium.
- d. Précipitation par le ferrocyanure de potassium. Limite : $0,1\mu^{\text{sr}}$ de cérium.

a. Le sulfate de sodium donne avec les sels céreux, une réaction sensible, mais quelque peu lente; la précipitation est activée, si l'on chauffe modérément. Le précipité blanc et très dense consiste en petits cristaux d'environ 5μ , lenticulaires ou ressemblant à des bacilles terminés à chaque bout par un pointement (fig. 18) et formés par un *sulfate sodico-céreux* $(\text{SO}^4)^3\text{Ce}^3 \cdot \text{SO}^4\text{Na}^2, 2\text{H}_2\text{O}$. L'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique favorise la précipitation; mais cependant, on doit en général éviter un excès d'un acide fort, et en pareil cas, neutraliser son influence par l'addition d'acétate de magnésium.

Le sulfate potassique précipite dans les solutions des sels céreux un sulfate double en disques hexagonaux de $4-6\mu$, le plus souvent arrondis et groupés en



Fig. 18. - Sulfate sodico-céreux (500 diam.).

(1) Haushofer, *loc. cit.*, p. 54.

(2) Haushofer, *loc. cit.*, p. 52.

aggrégats sphériques. Le sulfate thalleux précipite des tables incolores pseudo-hexagonales (appartenant probablement au système orthorhombique) qui peuvent acquérir des dimensions de 100μ . Tous ces sulfates doubles se retrouvent avec de légères variations dans la série des sels de lanthane et de didyme.

b. Le carbonate de sodium produit dans les solutions de sels cériques un précipité floconneux de *carbonate cérique* $(\text{CO}_3)_2\text{Ce}^{2+}, 5\text{H}_2\text{O}$; sous l'action d'un excès de réactif, le précipité devient cristallin au bout de quelque temps. Il se forme des globules hérissés de pointes, atteignant $20-30\mu$, et, aux bords de la goutte, des rhombes très allongés de la même dimension. Ces derniers sont caractéristiques pour le cérium et leur formation n'est pas empêchée par la présence des sels de lanthane ou de didyme.

L'oxalate cérique et le sulfate céroso-sodique donnent de même, avec un excès de carbonate de sodium, ces cristaux hérissés, mais plus lentement que le sulfate cérique.

c. L'acide oxalique produit d'abord dans les sels cériques en solutions neutres ou faiblement acides un précipité ténu et pulvérulent d'*oxalate cérique* $(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ce}^{2+}, 9\text{H}_2\text{O}$. Bientôt apparaissent dans le précipité des globules et de petites croix; à une distance plus grande de l'acide oxalique, on voit des sphérolites opaques qui se développent en formant en partie des croix de $70-120\mu$, en partie des carrés de $30-50\mu$. Le sel double fait avec l'oxalate de potassium n'offre rien de caractéristique.

d. Le ferrocyanure de potassium précipite des grains transparents de $4-6\mu$, les uns ronds, les autres quadrangulaires à angles arrondis. La même réaction a lieu, mais plus lentement, lorsqu'on ajoute le ferrocyanure de potassium au sulfate céroso-sodique.

Je n'ai pas réussi à obtenir de résultats satisfaisants en essayant la réaction par production du formiate, recommandée par M. Haushofer (1); la cristallisation marchait lentement et les cristaux étaient confus.

Par une calcination ménagée, le sulfate cérique se transforme en sulfate cérique; l'oxalate cérique et le sulfate sodico-cérique mélangé de carbonate alcalin donnent de l'oxyde cérique non attaqué par l'acide azotique dilué. Par ce moyen, on arrive à séparer approximativement dans des quantités minimales de sels extraits de la célite, le cérium d'avec le lanthane et le didyme; en effet, si l'on épuise par l'acide azotique étendu le produit de la calcination, les sels de ces derniers éléments se dissolvent, tandis que l'oxyde cérique CeO_2 , de couleur orangée, reste indissous.

16. Lanthane.

a. Précipitation par le sulfate de sodium. Limite : $0,04\mu^{\text{sr}}$ de lanthane.

b. Précipitation par le carbonate de sodium. Limite : $0,06\mu^{\text{sr}}$ de lanthane.

c. Précipitation par l'acide oxalique. Limite : $0,06\mu^{\text{sr}}$ de lanthane.

d. Précipitation par le ferrocyanure de potassium. Limite : $0,1\mu^{\text{sr}}$ de lanthane.

(1) *Loc. cit.*, p. 46.

a. La précipitation par le sulfate sodique marche lentement à froid dans les solutions diluées des sels de lanthane; sur les bords de la goutte, il se forme des bacilles de 10 à 12 μ arrondis aux deux bouts. Le mélange est très sensible à l'action de la chaleur; si l'on chauffe, la liqueur se trouble, devient laiteuse et dépose un précipité pulvérulent permanent. Vis-à-vis du sulfate de thallium, les sels de lanthane se comportent comme ceux de cérium.

b. Le carbonate de sodium produit un précipité floconneux presque gélatineux, montrant au bout d'environ cinq minutes une tendance à devenir cristallin au contact d'un excès de réactif. Après une demi-heure, tout est transformé en des cristaux hérissés de carbonate de lanthane $(\text{CO}_3)_2\text{La}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ semblables à ceux du carbonate cérique (voyez 15 b). Les agrégats épineux d'un diamètre de 40-70 μ consistent en tablettes très oblongues, fines et pâles, qu'on trouve rarement isolées ou maclées.

c. L'acide oxalique précipite les solutions d'azotate de lanthane en formant un dépôt pulvérulent d'oxalate neutre en granules de 3 μ : la poudre se change bientôt en aiguilles et en rhombes allongés d'un oxalate acide de 60 μ ; ils sont ordinairement réunis en gerbes de 40-100 μ .

d. Le ferrocyanure de potassium employé en faible quantité, précipite d'une solution d'azotate de lanthane de petits rhombes de 50 μ ; un excès de réactif donne lieu à la formation d'hexagones incolores isotropes de 30-40 μ et transforme les rhombes précipités au début en prismes opaques ayant la forme de tonneaux.

17. Didyme.

a. Précipitation par le sulfate de sodium. Limite : 0,07 μgr de didyme.

b. Précipitation par le carbonate de sodium. Limite : 0,1 μgr de didyme.

c. Précipitation par l'acide oxalique. Limite : 0,1 μgr de didyme.

d. Précipitation par le ferrocyanure de potassium. Limite : 0,15 μgr de didyme.

a. La précipitation marche encore plus lentement que dans les sels de lanthane. L'action de la chaleur a un effet analogue à celui qui a été décrit en 16 a, mais le phénomène est moins apparent. La forme et la grosseur des petits cristaux sont les mêmes que ceux du sel double de lanthane. La réaction avec le sulfate thalleux ne se distingue pas de celle que donne le sulfate cérique.

b. L'assertion que le carbonate de didyme $(\text{CO}_3)_2\text{Di}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ n'est pas apte à prendre l'état cristallisé (1), n'est pas tout à fait conforme à la vérité. Il est vrai que le précipité produit dans le carbonate de sodium dans les solutions des sels de didyme conserve plus longtemps sa nature floconneuse que les carbonates de cérium et de lanthane. La cristallisation qui commence environ une demi-heure après la précipitation ne fournit qu'un produit très imparfait. On obtient des globules incolores, peu réfringents, de 6-12 μ qui se réunissent peu à peu pour former des sphérolites grenus de 20-40 μ , mais jamais de cristaux aciculaires ni de tablettes.

(1) Würtz, *Dictionnaire de Chimie*, t. 1, p. 1160.

c. Le précipité ressemble beaucoup à l'oxalate de cérium, mais il est un peu moins dense et se transforme plus vite en des cristaux cruciformes et des globules hérissés.

d. Le ferrocyanure de potassium produit dans les solutions des sels de didyme des précipités cristallins difficiles à décrire formés par un *ferrocyanure didymico-potassique* $\text{FeCy}^6\text{DiK}, 4\text{H}_2\text{O}$. Au début, la précipitation s'accomplit de la même manière que dans les solutions des sels de cérium (voyez 15 d); mais bientôt, on aperçoit des tables hexagonales plus grandes, parmi lesquelles il y en a plusieurs à côtés concaves, puis encore des rosettes à six feuilles, ornées de stries rayonnantes, qui se développent peu à peu en formant des étoiles et arborisations gracieuses. Vues de côté, ces formations cristallines offrent l'aspect d'une boîte ronde à fond et couvercle bombés; souvent aussi, quand les faces terminales supérieures sont inégalement développées, elles ressemblent à des boutons de manchette. Les faces du prisme hexagonal sont d'ordinaire peu développées (fig. 19). Le diamètre de ces cristaux en forme de boîtes ou de boutons peut atteindre 60μ ; les plus gros possèdent une teinte violet améthyste caractéristique, tirant sur le gris. L'azotate de didyme m'a produit une fois des cristaux de ferrocyanure bien développés offrant la combinaison de la base avec les facettes de la pyramide. La précipitation des solutions didymiques par le ferrocyanure de potassium commence un peu plus tard et marche plus lentement que celle des sels de lanthane. Elle est encore applicable au sulfate sodico-didymique qui, à la façon du sel cérique correspondant, est lentement décomposé par le ferrocyanure de potassium.

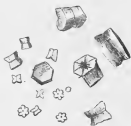


Fig. 19. — Ferrocyanure didymico-potassique (120 diam.).

On n'a pas trouvé jusqu'ici de réaction qui permette de distinguer le lanthane et le didyme dans les solutions de sels mélangés en proportions quelconques. La séparation doit être exécutée par la fusion ménagée des azotates, ce qui a pour effet de produire un azotate basique de didyme insoluble. L'opération est encore possible avec 0^{sr},1 du mélange des azotates; sur les produits obtenus, on pourra appliquer avec succès les réactions décrites en 16 et en 17 b.

18. Yttrium (et erbium).

a. Précipitation par l'acide oxalique. Limite : $5\mu^{\text{sr}}$ d'yttrium.

b. Précipitation à l'état d'oxalate dans une solution ammoniacale. Limite : $0,03\mu^{\text{sr}}$ d'yttrium.

a. Les cristaux qu'on obtient dans une solution neutre ou faiblement acide des sels d'yttrium par la précipitation au moyen de l'acide oxalique sont très minimes, lors même que celle-ci a lieu dans des liqueurs très diluées. L'addition d'une grande quantité d'acide chlorhydrique donne lieu à la formation de cristaux cruciformes de 25μ . La limite de la réaction est alors de $5\mu^{\text{sr}}$ d'yttrium.

b. Quand on dissout dans le carbonate d'ammonium l'oxalate d'yttrium (et d'erbium), ou, quand on ajoute à une solution d'un sel d'yttrium (et d'erbium) du carbonate d'ammonium jusqu'à ce que le précipité soit redissous, puis un peu d'oxalate d'ammonium ou d'acide oxalique, on peut transformer le précipité finement cristallisé en cristaux (probablement quadratiques) d'aspect octaédrique, de $10-25\mu$, si l'on a soin de chauffer à diverses reprises, en renouvelant l'eau et le carbonate d'ammonium; ceux-ci apparaissent aux bords de la goutte et ressemblent beaucoup à l'oxalate de calcium. Le fait que la cristallisation de l'oxalate s'effectue en solution ammoniacale est très caractéristique pour cette réaction.

On n'a pas encore trouvé de réaction pour la séparation de l'yttrium et de l'erbium.

19. Baryum.

a. Précipitation par l'acide sulfurique. Limite : $0,046\mu^{sr}$ de baryum.

b. Précipitation à l'état de *fluosilicate* $SiF^4 \cdot BaF^2$, soluble dans 3.800 parties d'eau. Limite : $0,09\mu^{sr}$ de baryum.

c. Précipitation à l'état de *chromate* CrO^3Ba . Limite : $0,08\mu^{sr}$ de baryum.

d. Précipitation à l'état de *tartrate double d'antimonyle et de baryum* $(C^3H^3O^6.SbO)^2Ba, 2H^2O$, soluble dans 218 parties d'eau. Limite : $0,45\mu^{sr}$ de baryum.

On a encore proposé comme réactif pour déceler le baryum, le ferrocyanure de potassium, l'acide oxalique, l'acide tartrique, le carbonate d'ammonium.

a. Le *sulfate de baryum*, SO^4Ba , se dissout dans l'acide sulfurique chaud et cristallise par évaporation et refroidissement de cette solution en tablettes rectangulaires de $5-12\mu$ et en cristallites en forme d'X appartenant au système rhombique (1). On peut auparavant éliminer le sulfate de calcium par un épuisement à l'eau bouillante. On fera bien d'évaporer presque entièrement l'acide sulfurique, ce qui s'effectue mieux sur un couvre-objet que sur un porte-objet, et de diluer l'acide restant en y projetant l'huile, dans le cas où les petits cristaux n'apparaîtraient pas de suite après le refroidissement (fig. 20). La réaction perd de sa valeur lorsque le baryum est accompagné de strontium, parce que le sulfate de baryum se sépare dans cette réaction sous la forme cristalline du sulfate de strontium (2).



Fig. 20. — Sulfate de baryum cristallisé de sa solution dans l'acide sulfurique (300 diam.).

Si une solution de chlorure de baryum renferme beaucoup de chlorure ferrique et d'acide chlorhydrique, le sulfate de baryum précipité est, comme on sait, souillé de sel ferrique et présente alors un aspect qui diffère totalement de

(1) Behrens, *loc. cit.*, p. 27; *Ann. de l'Éc. pol. de Delft*, t. I, p. 197. — Haushofer, *loc. cit.*, p. 16.

(2) Haushofer, *loc. cit.*, p. 16.

celui qu'offre le sulfate pur. En outre, la précipitation en ce cas est retardée considérablement (en effet, quelquefois on obtient encore des cristaux au bout de deux heures), et la couleur du précipité tire sur le jaunâtre; celui-ci ne constitue pas des granules très petits comme le sulfate pur, mais des rhombes qui, parfois, atteignent des dimensions de 50μ et dont les angles sont émoussés. On obtient des cristaux rhombiques semblables, mais plus petits, quand le sel de baryum est accompagné soit de chlorure chromique, soit de chlorure d'aluminium : dans le premier cas, les rhombes ont une teinte verdâtre; dans le second, ils sont incolores.

b. Au lieu de l'acide fluosilicique préconisé par Boricky (1), on peut se servir comme réactif du fluosilicate d'ammonium, sel facile à purifier par voie de sublimation fractionnée et qui, à l'état sec, n'attaque pas sensiblement le verre. Les solutions faiblement acides des sels de baryum sont précipitées rapidement et complètement par ce composé sous la forme de baguettes nettement développées, de $40-70\mu$, terminées par un pointement dièdre (fig. 21). Il est à recommander d'opérer sur deux gouttes reliées par un fil, et aussi d'ajouter une quantité assez considérable d'acide acétique et pas trop peu de réactif. Quand la précipitation se fait lentement, on voit paraître des tablettes en forme de feuilles de saule, se groupant pour former des croix ou des têtes de chardon. D'après M. Streng (2), toutes ces formes peuvent être dérivées du rhomboèdre. Ni les sels de strontium, ni ceux de calcium, ne sont précipités par ce réactif.



Fig. 21. — Fluosilicate de baryum cristallisé d'une solution chaude (60 diam.).

c. M. Haushofer (3) recommande le chromate neutre de potassium pour précipiter les sels de baryum. En dehors de la difficulté d'obtenir de beaux cristaux par cette méthode, la réaction n'est pas caractéristique, parce que les sels de strontium sont précipités en même temps. On fera bien de préférer le dichromate comme réactif et d'ajouter aux solutions barytiques acides de l'acétate de sodium ou d'ammonium (à celles dont la teneur en acide est inconnue, de l'acétate et une assez grande quantité d'acide acétique). Dans ces conditions, le chromate de baryum se précipite sous forme de petits carrés et rectangles jaune clair, de 20μ tout au plus. Le chromate de strontium ne se précipite qu'après addition d'ammoniaque ou lorsqu'on chauffe en présence d'une grande quantité d'acétate. Une précipitation à peu près complète du baryum exige un temps considérable; on peut hâter en chauffant doucement. Les sels de calcium ne sont pas précipités, pas même par le chromate neutre.

d. L'émétique ajouté aux solutions barytiques chaudes, produit pendant le refroidissement la séparation de rhombes très minces ou tables hexagonales (4)

(1) *Loc. cit.*, p. 21.

(2) *Anleitung zum Bestimmen der Mineralien*, p. 77.

(3) *Loc. cit.*, p. 17.

(4) Streng, *Ber. d. oberhess. Ges.*, t. XXIV, p. 55.

du tartrate double ($C^1H^1O^6.SbO)^2Ba, 2H^2O$ (fig. 22). Il est nécessaire que les solu-



Fig. 22. — Tartrate double d'antimoine et de baryum (90 diam.).

tions soient neutres ou acidulées par l'acide acétique, et exemples de sels de strontium, parce que ceux-ci sont précipités de la même manière; enfin, elles doivent être exemptes autant que possible de sels de calcium ou de magnésium et aussi de sels alcaïns, parce que l'on est obligé, lorsque la quantité de baryte est très petite, d'évaporer presque à siccité.

M. Streng a recommandé (1) le ferrocyanure de potassium et l'acide tartrique comme réactifs spécifiques pour le baryum. A ce propos, je veux faire observer que, surtout en présence de chlorure d'ammonium, les sels de calcium sont également précipités par le ferrocyanure de potassium, même en solutions diluées (voyez plus loin, *Calcium*), tandis que le ferrocyanure potassico-barytique est soluble dans 38 p. d'eau; d'autre part, avec le baryum, le strontium est aussi précipité par l'acide tartrique, et en pareil cas, la cristallisation du tartrate de strontium est troublée considérablement (voyez *Strontium*).

Quant à l'acide oxalique (2), il est bon de l'employer après addition d'une petite quantité d'acide azotique; il précipite dans ces conditions les sels de strontium et de calcium. L'oxalate de baryum, $C^2O^4Ba, 11^2O$, ne se sépare qu'après une évaporation très avancée, sous forme de prismes terminés par un dôme, ou encore après addition d'acétate de sodium, en rhombes et baguettes de 20μ . L'acide borique ralentit la précipitation du chlorure de baryum par l'acide oxalique: l'oxalate se présente alors sous forme de filaments courts courbés et brisés. Plus remarquable encore est l'action du chlorure d'aluminium ou du chlorure ferrique sur la précipitation de l'oxalate de baryum. La réaction se trouve ralentie considérablement, et l'on voit paraître au lieu des bâtonnets courts de l'oxalate normal, des faisceaux de cristaux capillaires courbés qui peuvent atteindre une longueur de 300μ . La réaction sous cette forme est très caractéristique (voyez plus loin, *Fer*, 44 c et fig. 51); elle est à peine influencée par la présence des sels de strontium ou de calcium. Quant à l'influence caractéristique du chlorure stannique sur la précipitation de l'oxalate de baryum, voir l'article *Strontium*.

Le carbonate d'ammonium (3) précipite dans les solutions barytiques pures de petites étoiles très caractéristiques de 40μ ; mais en présence des sels de strontium, calcium ou magnésium, ce réactif est sans valeur, parce qu'on obtient alors des globules de 20μ , qui ne sont pas du tout caractéristiques.

(1) *N. Jahrb. f. Min.*, 1885, t. I, p. 39, et 1886, t. I, p. 56.

(2) Streng, *loc. cit.* — Haushofer, *loc. cit.*, p. 19.

(3) Haushofer, *loc. cit.*, p. 19.

20. Strontium.

a. Précipitation par l'acide sulfurique. Solubilité du sulfate, 1 p. dans 2.000 p. d'eau. Limite : 0,2 μ ^{sr} de strontium.

b. Précipitation à l'état de *chromate*, CrO_4^{Sr} . Limite : 0,8 μ ^{sr} de strontium.

c. Précipitation à l'état de *tartrate*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6^{\text{Sr}}, 3\text{H}_2\text{O}$ (ou $4\text{H}_2\text{O}$). Limite : 0,4 μ ^{sr} de strontium.

d. Précipitation à l'état de *carbonate*, CO_3^{Sr} , soluble dans 18.000 p. d'eau. Limite : 0,4 μ ^{sr} de strontium.

Outre ces réactions, on a encore proposé la précipitation à l'état de tartrate double d'antimonyle ou à l'état d'oxalate.

a. Le sulfate de strontium, SO_4^{Sr} , se sépare d'une solution dans l'acide sulfurique concentré chaud (1) sous forme de rhombes ou cristallites cruciformes, ayant une grandeur quadruple des formations cristallines correspondantes du sulfate de baryum (fig. 23). La réaction est très sensible et caractéristique pour le strontium, parce qu'on obtient exclusivement d'un mélange à parties égales de sulfates de baryum et de strontium des cristaux présentant l'aspect cristallin de ce dernier sel.

Le chlorure ferrique ralentit la précipitation du sulfate de strontium à un moindre degré que celle du sulfate de baryum. Si la quantité de fer est assez considérable pour que la goutte d'essai jaunisse fortement au cours de l'évaporation, le sulfate de strontium se sépare sous la forme de globules d'environ 10 μ qui se développent bientôt en devenant des sortes de cubes à angles arrondis ou parfois creusés. Parmi ceux-ci l'on distingue de petites baguettes et des faisceaux de baguettes de 30 μ . Un mélange avec parties égales de sel de baryum ne change rien à l'état des choses. Alors le sulfate de baryum se sépare pour la plus grande partie après le sulfate de strontium (pourvu que le fer et l'acide chlorhydrique soient présents en quantité suffisante) et affecte la forme de rhombes arrondis de 20-40 μ . Quant à la manière dont se comporte le sulfate de calcium en pareille circonstance, voir 21 a.

On pourrait encore, après avoir précipité le sulfate de strontium, ajouter à la liqueur de l'acide chlorhydrique étendu, puis chauffer de manière à redissoudre le précipité; par refroidissement le sulfate de strontium se dépose en cristaux prismatiques bien définis, sous les faces a^2, e^1, m, h^1 . Dans ces conditions, le sulfate de baryum ne se serait pas dissous sensiblement, et le sulfate de calcium aurait fourni des cristaux de gypse dont l'aspect est tout différent.

b. Remarquons d'abord que les solutions des sels de strontium sont précipitées par le chromate de potassium (2), et même par le dichromate, pourvu qu'on ait alors ajouté une quantité suffisante d'un acétate alcalin et qu'on ait



Fig. 23. — Sulfate de strontium cristallisé dans l'acide sulfurique (200 diam.).

(1) Behrens, *Mikroch. Meth.*, p. 26; *Ann. de l'Éc. pol. de Delft*, t. 1, p. 97.

(2) Haushofer, *loc. cit.*, p. 17 et 121.

laissé à la réaction le temps de s'accomplir. A la température ordinaire, la précipitation commence au bout d'une demi-heure, mais en présence d'une quantité considérable d'acide acétique, elle n'est pas encore terminée dans l'espace de quatre heures. L'action de la chaleur hâte à un haut degré la précipitation, de telle sorte qu'elle commence déjà au bout d'une minute.

La forme du ebromate de strontium diffère beaucoup de celle du chromate de baryum ; en effet, on observe des globules jaunes de $20\text{--}30\mu$, fortement réfringents, qui, dans des conditions favorables, se développent en devenant des sphéroïdes à facettes de 100μ ; si le composé se sépare lentement, on aperçoit de gros prismes arrondis et élargis aux deux bouts en forme de crosse, longs de 20μ , larges de $8\text{--}12\mu$. La manière la plus expéditive d'obtenir les globules caractéristiques du chromate de strontium, c'est de sursaturer la liqueur acide (après séparation, s'il y a lieu, du chromate de baryum), en un point déterminé de la goutte par une très petite gouttelette d'ammoniaque. Le précipité amorphe engendré tout d'abord se dissout en peu de temps, et bientôt on voit se former, au voisinage de la gouttelette, les globules caractéristiques. Les solutions très diluées doivent être concentrées auparavant. En cas d'absence du zinc, les globules jaunes sont un sûr indice de la présence du strontium.

c. L'acide tartrique libre ne donne pas de réaction sensible pour la recherche du strontium, mais par contre, on peut très bien se servir à cet effet d'un tartrate neutre, par exemple du sel de Seignette (1) ; l'acide acétique libre ne nuit que très peu dans cette réaction. Les sels de baryum entravent le développement régulier des cristaux du tartrate de strontium, et tendent à précipiter ce dernier sous forme pulvérulente. Aussi la séparation du baryum par le dichromate de potassium ou le fluosilicate d'ammonium doit-elle précéder la précipitation du strontium au moyen de l'acide tartrique.

La recherche du strontium par l'acide tartrique reste cependant toujours incertaine, parce que les tartrates de strontium et de calcium sont isomorphes et cristallisent presque en même temps (voir plus loin, *Calcium*, 21 b et fig. 26). Une transformation en sulfate donne de mauvais résultats, à cause des nombreux cristaux mixtes ; on réussit mieux en ajoutant un peu d'acétate de magnésium avant l'addition du sel de Seignette. Ce dernier ralentit considérablement la précipitation du calcium et modifie la forme de son tartrate. En présence de l'aluminium, du fer ou du chrome, la réaction n'a aucune valeur.

d. A la température ordinaire, le carbonate monosodique fait naître dans les solutions strontianiques des globules formés de fibres radiales et d'écailles concentriques, ayant un diamètre de 25μ . Ils montrent de belles croix entre les nicols croisés et en même temps, par suite de leur biréfringence très considérable, des anneaux isochromatiques allant jusqu'au troisième ordre. Je n'ai pas obtenu par l'emploi du bicarbonate sodique, les éventails et les gerbes décrits par M. Haushofer (2) qui se servait du carbonate d'ammonium comme réactif. Dans les mélanges avec les sels de baryum, de calcium ou de magnésium, la forme du carbonate de strontium est prédominante ; cependant, on ne peut

(1) Haushofer, *loc. cit.*, p. 83.

(2) Haushofer, *ibid.*

recommander la recherche de petites quantités de strontium à l'état de carbonate en présence d'un grand excès des sels qu'on vient de citer.

e. L'émétique réagit sur les sels de strontium de la même manière que sur les sels de baryum, mais la réaction est un peu moins sensible (1). Il s'engendre le tartrate double d'antimonyle et de strontium $(C^1H^5O^6.SbO)^2Sr, 2H^2O$ (voir Baryum, 19 d et fig. 22).

f. L'acide oxalique (2) donne une réaction très sensible qui s'effectue même en présence de beaucoup d'acide azotique et produit des cristaux clinorhombiques nettement terminés d'un aspect octaédrique et d'une longueur de 20-40 μ (fig. 24). Ces cristaux consistent en de l'oxalate de strontium, C^2O^4Sr, H^2O ; ils présentent, en général, la combinaison des faces $m, d^{1/2}$. En présence d'un excès d'acide, le prisme m est prédominant, mais dans la plupart des cas, c'est tout le contraire. On peut seulement regretter que la précipitation du calcium par l'acide oxalique ait tout à fait les mêmes allures. La présence des chlorures aluminique, chromique et ferrique a une influence beaucoup moindre sur la précipitation de l'oxalate de strontium que sur celle de l'oxalate de baryum. Elle se borne, en effet, à ralentir la réaction et à provoquer le développement prédominant des faces du prisme m , ce qui donne aux cristaux un aspect bacillaire.



Fig. 24. — Oxalate de strontium (130 diam.) Les cristaux prismatiques se sont formés en présence d'un excès d'acide oxalique.

Je veux fixer ici l'attention sur l'action très remarquable du chlorure stannique que j'ai déjà mentionnée brièvement en traitant du baryum. Si l'on ajoute ce sel à une solution acide ne renfermant que du baryum, strontium et calcium en fait de métaux précipitables par l'acide oxalique, l'on voit que, après l'addition de ce dernier réactif, l'ordre suivant lequel se séparent les composés cristallisables est entièrement changé. Tandis que dans les solutions acides non additionnées de sel d'étain, le calcium se précipitait le premier, cet élément reste maintenant en dissolution. Si le liquide contient de l'acide chlorhydrique libre, et que la quantité de sel de baryum ne soit pas très prépondérante dans le mélange, on n'observe d'abord que la précipitation d'un oxalate double strontianico-stannique, en cristaux incolores, d'aspect octaédrique, très nettement terminés, et offrant des dimensions de 60-100 μ . Ils présentent à un faible degré le phénomène de la double réfraction et appartiennent probablement au système quadratique.

Dans le cas où l'on aurait ajouté beaucoup de chlorure stannique et d'acide oxalique, il peut arriver que la réaction soit intervertie. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique mis en liberté, les cristaux se ternissent, sont corrodés et disparaissent à la longue. Si la quantité de sel de baryum est très considérable, les cristaux de l'oxalate double strontianique se hérissent d'épines courtes et peuvent devenir méconnaissables. On peut faire apparaître l'un après l'autre, et à la suite du sel strontianique, les oxalates doubles du baryum et du calcium, en

(1) Streng, *Ber. d. oberhess. Ges.*, t. XXIV, p. 55.

(2) Streng, *N. Jahrb. f. Min.*, 1885, t. I, p. 38.

neutralisant progressivement la solution. Le sel barytique se sépare sous forme de croix et d'étoiles hexagonales atteignant des dimensions de 120μ . Le sel calcique se montre à la fin; il se présente sous l'aspect de très petites lamelles carrées et grains arrondis de $10-25\mu$. Les sels de magnésium n'exercent point d'influence sensible sur ces réactions, mais on fera bien d'éviter de grandes quantités de sels alcalins.

La limite pour le strontium est de $0,8\mu^{sr}$; pour le baryum, de $0,5\mu^{sr}$ et pour le calcium de $0,03\mu^{sr}$.

21. Calcium.

a. Précipitation à l'état de *sulfate*, $SO^4Ca, 2H^2O$, soluble dans 450 p. d'eau. Limite : $0,04\mu^{sr}$ de calcium.

b. Précipitation à l'état de *tartrate*, $C^4H^4O^6Ca, 4H^2O$. Limite : $0,03\mu^{sr}$ de calcium.

c. Précipitation par le ferrocyanure de potassium. Limite : $0,015\mu^{sr}$ de calcium.

d. Précipitation par l'acide oxalique. Limite : $0,06\mu^{sr}$ de calcium.

En outre de ces réactions. Boricky a proposé celle qui se fonde sur la formation du fluosilicate de calcium, et M. Haushofer celle qui conduit à la formation du carbonate de calcium.

a. Le plus souvent, on opère la précipitation par l'acide sulfurique ou par les



Fig. 25. — Sulfate de calcium (gypse) (200 diam.). Les aiguilles proviennent d'une solution contenant de l'acide chlorhydrique; les cristaux courts et les macles d'une solution aiguillée par un peu d'acide acétique.

sulfates alcalins; cette réaction laisse peu à désirer au point de vue de la netteté, de la sûreté et de la sensibilité (1). Lorsqu'il se sépare de sa solution dans l'acide sulfurique concentré, le sulfate de calcium cristallise anhydre, à l'état d'anhydrite SO^4Ca , et se présente en prismes courts ou lamelles appartenant au système orthorhombique. Mais la précipitation des sels calciques facilement solubles, au moyen de l'acide sulfurique ou des sulfates, produit toujours le sel hydraté, $SO^4Ca, 2H^2O$, ou gypse, en cristaux prismatiques du système clinorhombique dont la longueur varie entre 15 et 90μ . (fig. 25). Ils montrent la combinaison des facettes $m, g^1, d^1/2$, mais de plus leur aspect est très variable, suivant la teneur en acide

de la solution. Les acides forts diminuent la sensibilité de la réaction et les quelques cristaux qui se séparent sont ténus, aciculaires et groupés en

(1) Behreus, *Mikroch. Meth.*, p. 21; *Ann. de l'Éc. pol. de Delft.*, t. I, p. 191 et 192.

faisceaux ou en éventails. L'addition d'acétate de sodium ou d'ammonium provoque une nouvelle précipitation et la formation des prismes plats à faces terminales obliques ($65^{\circ}36'$ par rapport à l'allongement), ainsi que des macles connues sous le nom de cristaux en fer de lance, aspects qu'on trouve représentés dans la nature par le gypse. Si l'on a affaire à des solutions très diluées, elles doivent être évaporées jusqu'à ce que le bord de la goutte commence à se dessécher; les cristaux se forment alors à partir du bord d'une manière très caractéristique. De grandes quantités de sels alcalins nuisent à la réaction; aussi, ne faut-il pas différer trop longtemps la recherche du calcium. Le chlorure d'aluminium, les chlorures chromique et ferrique ralentissent la réaction à un haut degré et provoquent la formation de nombreux cristallites fortement raccourcis, presque carrés, et de globules arrondis de 10-15 μ , en même temps que de quelques prismes incomplètement formés. Dans ces circonstances, il est impossible de décider si l'on a affaire au calcium ou au strontium. L'addition d'acétate d'ammonium et le chauffage du liquide fortement dilué font cesser cette cause de trouble, et après évaporation le sulfate se sépare avec sa forme normale. L'acide borique exerce la même action que les sels d'aluminium: en ce cas, on est forcé de recourir à la précipitation à l'état d'oxalate ou de carbonate calcique.

b. Le sel de Seignette sert de réactif; on en ajoute un granule à la goutte d'essai acidulée par l'acide acétique. Si la solution était très diluée, il faudrait attendre quelque temps que les gros cristaux rhombiques du tartrate de calcium commencent à apparaître (fig. 26). Ceux-ci naissent dans le voisinage du réactif et acquièrent un volume assez considérable dans les solutions diluées; il n'est pas rare d'en rencontrer de $160 \times 80 \mu$. Ce sont des combinaisons du prisme et d'un dôme, ayant souvent l'aspect d'un octaèdre à base rectangle. Comme la précipitation marche plus lentement que celle du sulfate, les solutions, même concentrées, donnent des cristaux bien terminés. Le sulfate de calcium se dissout lentement dans la solution du sel de Seignette et, au lieu des aiguilles et des baguettes du premier sel, on voit apparaître les cristaux relativement massifs du tartrate dont la formation peut, par conséquent, servir de contrôle pour la réaction a.

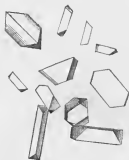


Fig. 26. — Tartrate de calcium (120 diam.).

Il est à regretter que cette réaction soit d'un emploi restreint pour plusieurs causes. Remarquons d'abord que les tartrates de calcium et de strontium sont isomorphes et que les sels de baryum entravent la cristallisation du tartrate de calcium et donnent lieu à la naissance de petits cristaux bacillaires au lieu de cristaux pyramidaux. L'acide borique empêche la cristallisation des deux tartrates; il se forme un trouble très finement granuleux, comme lorsqu'on soumet à l'évaporation une solution acide de molybdate d'ammonium. La même action se produit par l'action du chlorure d'aluminium, des chlorures chromique et ferrique.

c. L'addition d'une petite quantité de ferrocyanure de potassium ne produit pas de précipité dans les solutions calciques; un excès de réactif précipite, même dans les solutions très diluées, des tables quadratiques de $20-25\mu$, d'un *ferrocyanure double de calcium et de potassium* $\text{FeCy}^6\text{K}^2\text{Ca}$, $3\text{H}^2\text{O}$. Si l'on ajoute en même temps du chlorure d'ammonium, on diminue la solubilité du sel double et l'on provoque encore un précipité dans des dissolutions extrêmement diluées. Les sels de strontium ne sont pas précipités par le réactif; quant aux sels de baryum, ils sont précipités, mais, seulement en solution concentrée, sous forme de beaux rhomboédres jaune pâle du sel $\text{FeCy}^6\text{K}^2\text{Ba}$, $5\text{H}^2\text{O}$.

d. Si l'on veut obtenir à la température ordinaire des cristaux bien formés d'oxalate de calcium $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ca}$, $3\text{H}^2\text{O}$, il faut opérer sur une goutte très acide de la liqueur calcifère. Ainsi l'on peut ajouter environ la moitié du volume de la goutte d'essai en acide acétique, mais il vaut mieux y substituer quelques centièmes d'acide azotique et plus encore, à mesure que la solution calcique est plus concentrée. Du reste l'action ralentissante de l'acide se manifeste à un moindre degré dans les solutions des sels de calcium que dans celles des sels de strontium.

Les cristaux de l'oxalate de calcium sont toujours très petits, soit d'environ $12-20\mu$; ce sont des octaèdres quadratiques bien définis. Le chlorure d'aluminium, les chlorures chromique et ferrique n'exercent presque aucune influence sur la précipitation de l'oxalate calcique; il en est de même de l'acide borique. L'influence du chlorure stannique dont j'ai parlé à l'article 20 *f* est pareillement beaucoup moins marquée que dans la précipitation du baryum et du strontium à l'état d'oxalate.

e. Le *fluosilicate de calcium* SiFl^3 , CaFl^2 , $2\text{H}^2\text{O}$, obtenu par Boricky dans sa méthode spéciale d'analyse fondée sur l'emploi de l'acide fluosilicique comme réactif et agent de décomposition des minéraux, appartient aux sels très solubles et donne des cristaux dont la forme n'a rien de caractéristique et qui sont d'ordinaire mal définis.

f. Le *carbonate de calcium* CO^3Ca est beaucoup plus caractéristique pour la recherche du calcium; on détermine sa précipitation par les carbonates d'ammonium ou de sodium. Si l'on emploie ce dernier réactif, on obtient un précipité qui ne garde l'état amorphe que pendant quelques instants; bientôt il se forme

des rhomboédres qui atteignent parfois un diamètre de 25μ . Aucun des carbonates rhomboédriques ne cristallise si bien ni si nettement que le carbonate de calcium. Les sels d'aluminium, les sels chromiques ou ferriques n'ont aucune influence sur la cristallisation; par contre, celle-ci est gênée à un haut degré par les sels de magnésium, de strontium ou de baryum.

On obtient une autre réaction intéressante par l'addition d'un grand excès de carbonate de sodium à la solution d'un sel de calcium: au bout de deux à trois minutes, on voit se déposer des cristaux de *carbonate sodico-calcique* ou *gaylussite* CO^3Na^2 , CO^3Ca , $5\text{H}^2\text{O}$. Ce sont des prismes clinorhombiques parfaitement définis, qui offrent quelque ressemblance avec certains cristaux de gypse (fig. 27). Cette cristallisation est notablement entravée par la présence



Fig. 27. — Carbonate sodico-calcique (gaylussite) (130 diam.).

de gypse (fig. 27). Cette cristallisation est notablement entravée par la présence

du baryum, du strontium et du plomb, métaux qui, du reste, ne fournissent pas de carbonate double sodique, analogue au précédent.

22. Plomb.

a. Précipitation à l'état de *chlorure*, PbCl_2 , soluble dans 135 p. d'eau. Limite : $0,3\mu^{\text{sr}}$ de plomb.

b. Précipitation à l'état d'*iodure*, PbI_2 , soluble dans 233 p. d'eau. Limite : $0,2\mu^{\text{sr}}$ de plomb.

c. Précipitation à l'état de *sulfate*, SO_4Pb , soluble dans 22.800 p. d'eau. Limite : $0,04\mu^{\text{sr}}$ de plomb.

d. Précipitation à l'état de *chromate*, CrO_4Pb . Limite : $0,08-0,15\mu^{\text{sr}}$ de plomb.

e. Précipitation à l'état de *carbonate*, CO_3Pb . Limite : $0,06\mu^{\text{sr}}$ de plomb.

f. Précipitation à l'état d'*azotite triple de plomb, de cuivre et de potassium*.

a. Le réactif le plus usité pour la précipitation du plomb est l'acide chlorhydrique (1); il détermine la formation d'aiguilles ou lamelles rhombiques de chlorure (fig. 28). Si l'on emploie ce réactif, on fera bien de se rappeler qu'on pourra mettre en liberté de l'acide azotique, et que cet agent dissout le chlorure de plomb en quantité beaucoup plus forte que l'eau pure. Pour cette raison, la réaction devient bien plus sensible si l'on a soin d'évaporer la liqueur à siccité, de redissoudre le résidu dans l'eau chaude et de laisser recristalliser par refroidissement. La présence de chlorure de potassium a pour effet que les cristaux prennent l'aspect d'agréments filiformes dont les éléments sont des bâtonnets groupés en X. Le chlorure d'ammonium peut empêcher totalement la formation de ces cristaux. Si le liquide renfermait des chlorures stannique, bismuthique ou antimonique en quantités considérables, on n'arriverait à dissoudre qu'une partie du plomb par l'addition d'eau et d'acide chlorhydrique dilué.

b. Les cristaux de l'iodure de plomb (fig. 29), sont beaucoup plus petits que ceux du chlorure (2). Une solution acide dépose pendant le refroidissement des paillettes hexagonales jaune citron de 20μ ; il est probable que ces cristaux sont en réalité orthorhombiques comme le chlorure, car ils sont doués d'un trichroïsme assez prononcé (jaune verdâtre, brun chocolat clair, gris foncé). L'iodure de plomb donne avec



Fig. 28. — Chlorure de plomb. Les cristaux rhombiques ont été obtenus d'une solution dans l'acide chlorhydrique dilué; les cristaux prismatiques d'une solution dans l'eau chaude (60 diam.).



Fig. 29. — Iodure de plomb. Les petits cristaux précipités à froid; les grands cristaux précipités à chaud (90 diam.).

(1) Betrens, *Mikroch. Meth.*, p. 34.

(2) Haushofer, *loc. cit.*, p. 28.

les iodures d'antimoine ou de bismuth des précipités pulvérulents jaune orangé ou même rouge minium.

c. On peut précipiter le sulfate de plomb par l'acide sulfurique ou par les sulfates solubles au sein des solutions des sels plombiques solubles dans l'eau ou dans l'acide azotique (1). Il présente alors l'aspect d'une poudre blanche et pesante formée de grains très fins. Il est plus nettement cristallin lorsqu'il provient de l'oxydation d'un sulfure par la voie humide et il est alors souillé par du soufre qu'on peut chasser par une calcination ménagée. D'après M. Haushofer, on l'obtient à l'état cristallisé quand il se sépare de sa solution dans l'acide sulfurique chaud qu'on laisse refroidir dans le dessiccateur. Mais on arrive plus vite et plus commodément au but en évaporant lentement le sel avec de l'acide azotique, ce qui



Fig. 30. — Sulfate de plomb cristallisé dans l'acide azotique (300 diam.).

donne lieu à la formation de tables hexagonales et de rhombes aigus dont les côtés sont souvent courbés en dedans. Ces cristaux atteignent une longueur de 10μ (fig. 30).



Fig. 31. — Chromate de plomb précipité d'une solution fortement acidulée par l'acide azotique (60 diam.).

d. La précipitation par le dichromate de potassium en solution neutre ne donne comme réaction microchimique que des résultats médiocres à cause de l'opacité et de la ténuité du chromate de plomb : alors la teinte jaune n'est pas du tout saillante, même quand on examine les grains très fins à la lumière réfléchie. Mais si l'on ajoute une certaine quantité d'acide azotique et qu'on chauffe la liqueur, celle-ci dépose par refroidissement le chromate sous la forme de prismes clinorhombiques bien définis, d'un jaune orangé, offrant les faces m, e, g , de la crocoïse naturelle (2) (fig. 31). Plus il y a d'acide azotique libre dans la liqueur, plus les cristaux sont gros, mais aussi plus la sensibilité de la réaction diminue.

D'autre part, lorsque la quantité de plomb dans une liqueur n'est pas trop petite, on dispose d'une réaction assez sensible dans la formation du *chromate basique de plomb*, $\text{CrO}_4\text{Pb} \cdot \text{PbO}$ (3). En ajoutant un peu de potasse caustique, on dissout localement une partie du précipité jaune de chromate neutre, et bientôt on voit à la limite entre la solution et le précipité, apparaître des bâtonnets rouge orangé de 25μ et des sphéroïdes de même couleur de 35μ . Si l'on avait ajouté par mégarde trop de potasse, il suffirait de faire diffuser une goutte d'acide acétique dans la liqueur alcaline.

e. Le carbonate monosodique précipite immédiatement les sels de plomb sous la forme de bâtonnets ramifiés très caractéristiques, de $12\text{--}20\mu$. Le carbonate d'ammonium exerce la même action au bout de deux minutes.

f. Une réaction très sensible pour le plomb consiste dans la formation de

(1) Haushofer, *loc. cit.*, p. 26.

(2) Bourgeois, *C. R.*, 1887, t. CIV, p. 1302.

(3) Laehaud et Lepierre, *Bull. Soc. chim.*, 1891, 3^e série, t. VI, p. 230

l'azotite triple de cuivre, de plomb et de potassium au moyen de l'azotate de cuivre et de l'azotite de potassium (voir plus loin *Cuivre*, 23 a et fig. 32).

g. L'oxalate de plomb C^2O^3Pb , se présente sous l'aspect de grains, de cristaux crueiformes de 20-30 μ , et si le sel est précipité en solutions chaudes, de baguettes rectangulaires de 40-60 μ (1). En présence de chlorure stanneux, il s'engendre parfois des rosettes en forme de croix de plus de 100 μ , qui se réduisent en fragments au bout de quelque temps. Pour la recherche du plomb, la précipitation à l'état d'oxalate a du reste peu de valeur; la limite de la réaction est à peu près de 0,2 μ sr de plomb.

23. Cuivre.

a. Précipitation par l'azotite de potassium et l'acétate de plomb. Limite : 0,03 μ sr de cuivre.

b. Précipitation par le ferrocyanure de potassium. Limite : 0,1 μ sr de cuivre.

c. Précipitation par le thiocyanate ammoniaco-mercureux. Limite : 0,1 μ sr de cuivre.

d. Précipitation par l'iodure de potassium (et le sulfite de sodium). Limite : 0,05 μ sr de cuivre.

a. On met la goutte d'essai dans laquelle on recherche le cuivre dans une goutte d'une solution concentrée d'azotite de potassium, on ajoute un excès d'acide acétique, puis un granule d'acétate de plomb. Comme la réaction exige une quantité relativement considérable d'azotite et que l'azotite de cuivre, de plomb et de potassium n'est pas insoluble, on fera bien d'opérer sur des solutions aussi concentrées que possible. La meilleure manière d'agir consiste à dissoudre l'essai cuprifère à l'état desséché dans la solution d'azotite de potassium ou dans l'acide acétique, dont on peut employer un assez grand excès. Autour du sel plombique, la liqueur se colore en jaune, puis se trouble, et, dans l'espace d'une ou deux minutes, dépose des cubes à contours très accentués de 10-25 μ (fig. 32). Lorsque les lames de ceux-ci sont très minces, elles se montrent transparentes et laissent passer une lumière orangée ou brune; mais cette teinte est si foncée que des cristaux de plus de 3 μ d'épaisseur paraissent noirs. Ce sel, dont la composition peut être représentée par la formule $2AzO^2K.(AzO^2)^2Pb.(AzO^2)^2Cu$ (2) se dissout partiellement à chaud dans son eau mère, pourvu que l'azotite soit en excès, et recristallise pendant le refroidissement sous forme d'octaèdres noirs brillants de 70 μ . Cependant la plus grande partie se décompose de telle sorte qu'il reste des pseudomorphoses verdâtres qui, après le refroidissement, prennent une couleur jaune, brune, puis finalement noire. Le chlorure d'ammonium a peu d'influence sur la réaction.



Fig. 32. — Azotite triple de cuivre, de plomb et de potassium (60 diam.).

(1) Haushofer, *loc. cit.*, p. 29.

(2) *Ann. de l'Éc. pol. de Delft*, t. VI, p. 205.

L'ammoniaque blanchit les cristaux noirs, l'acide acétique rétablit la couleur primitive. On peut remplacer dans ce sel triple le plomb par le baryum ou le strontium, mais alors le précipité est très finement cristallin. L'azotate mercurieux est précipité dans les mêmes circonstances que les sels cuivriques en fournissant des granules cristallins blancs, très ténus. L'addition de sulfate ou d'azotate de thallium accroît beaucoup la sensibilité de la réaction qui vient d'être décrite, en donnant lieu à la précipitation d'azotite triple de cuivre, de plomb et de thallium.

b. On dissout le sel dans un très grand excès d'ammoniaque et l'on ajoute un granule de ferrocyanure de potassium. A mesure que l'ammoniaque s'évapore, il se dépose un précipité cristallin jaune pâle, de *ferrocyanure de cuivre ammoniacal*, $\text{FeCy}^6\text{Cu}^2 \cdot 4\text{AzH}^3, \text{H}^2\text{O}$; ces cristaux prennent peu à peu une teinte rougeâtre en perdant de l'ammoniaque. Il n'est pas facile d'obtenir des rhombes ou des lamelles carrées bien définies; le plus souvent, on n'a que des houppes et des faisceaux d'aiguilles. Cependant, ces formations peuvent encore servir à une réaction belle et caractéristique: en effet, lorsqu'elles cessent de s'accroître, il suffit d'ajouter une goutte d'acide acétique, qui les transforme en

ferrocyanure de cuivre, pour les voir prendre une teinte rouge sang tout en conservant leurs contours primitifs.

c. Cette réaction donne des produits analogues à ceux qu'on obtient en traitant les sels de cobalt suivant la méthode décrite en 11 b. Les cristaux du *thiocyanate cuprico-mercurique* $(\text{CyS})^2\text{Cu} \cdot (\text{CyS})^2\text{Hg}, \text{H}^2\text{O}$, obtenus suivant cette même méthode, sont vert brunâtre, plus échanerés et moitié plus longs que ceux du composé cobalteux (fig. 33). La réaction réussit le mieux dans les solutions acidulées par l'acide acétique; elle est très caractéristique, mais s'accomplit un peu lentement.

La réaction des sels de cuivre avec le thiocyanate mercurico-ammonique est profondément modifiée en présence des sels

de zinc. S'il y a une proportion notable de cuivre, on obtient des globules ou nodules informes, de couleur noirâtre; lorsqu'au contraire le sel de zinc se présente en proportion très prédominante, les cristaux sont anhydres, affectent la forme propre au thiocyanate zincico-mercurique, mais sont doués d'une nuance chocolat particulière. Des phénomènes analogues s'observent dans les solutions mixtes de cobalt et de cuivre.

d. La précipitation du cuivre à l'état d'*iodure cuivreux*, Cu^2I^2 , offre une réaction sensible, mais peu commode à cause de la ténuité du précipité. La solution concentrée d'un sel cuivrique est précipitée directement par l'iodure de potassium avec séparation d'iode libre; à l'état très dilué, au contraire, les solutions ne déposent l'iodure cuivreux qu'après addition de sulfite de sodium

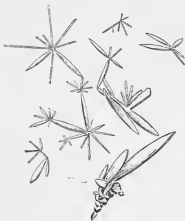


Fig. 33. — Thiocyanate cuprico-mercurique
(60 diam.).

et d'acide sulfurique. Le précipité est une poudre blanche formée de très fins cristallites dérivés du système cubique; on n'a pas réussi à le transformer en des cristaux bien définis.

24 et 25. Mercure.

24. Sels mercuraux.

- a. Précipitation par l'acide chlorhydrique. Limite : $0,25\mu^{sr}$ de mercure.
- b. Précipitation par le dichromate de potassium. Limite : $0,5\mu^{sr}$ de mercure.

a. L'acide chlorhydrique produit dans les dissolutions des sels mercuraux la précipitation de *chlorure mercuraux* Hg^2Cl^2 , en fines aiguilles semblables à du gypse, quand elles se séparent d'une solution acide. Les aiguilles se morcellent spontanément en moins d'une minute pour former des grains si minimes qu'il faut un grossissement de 600 diamètres pour s'assurer que leur section transversale est carrée. Dans les solutions très diluées, la réaction devient plus perceptible par l'addition d'ammoniaque. Du reste, la couleur noire que prennent les sels mercuraux au contact de l'ammoniaque suffit à les caractériser : ce phénomène est aussi très net au microscope si l'on observe l'objet à la lumière réfléchie.

b. Le dichromate de potassium produit dans les solutions des sels mercuraux, même en présence d'une quantité considérable d'acide azotique, un précipité pulvérulent rouge feu qui se redissout en partie dans le liquide acide pour faire place à des cristaux rouges en forme de croix ayant des dimensions de $10-15\mu$, ou tout au plus de 25μ , et formés par du *chromate mercuraux*, CrO^4Hg^2 (fig. 34). Cependant cette cristallisation ne s'accomplit pas toujours.



Fig. 34. — Chromate mercuraux précipité à chaud d'une solution acidulée, les gros cristaux à gauche avec excès de dichromate alcalin (130 diam.).

25. Sels mercuriques.

- a. Précipitation par l'iodure de potassium. Limite : $0,075\mu^{sr}$ de mercure.
- b. Précipitation par le chlorure stanneux. Limite : $0,05\mu^{sr}$ de mercure.
- c. Précipitation par le thiocyanate d'ammonium et les sels cobalteux. Limite : $0,04\mu^{sr}$ de mercure.

a. L'iodure de potassium produit dans les solutions des sels mercuriques, un précipité rouge écarlate d'*iodure mercurique*, HgI^2 , très soluble dans un excès de réactif en donnant une liqueur incolore. L'addition de sulfate de cuivre fait reparaitre le composé mercurique; et celui-ci est même beaucoup plus beau,

pourvu que l'excès d'iodure de potassium ajouté ne soit pas exagéré. Il se présente sous la forme de tables carrées et d'octaèdres quadratiques. Les cristaux les plus petits paraissent noirs, les plus grands rouge foncé à la lumière transmise (fig. 35).



Fig. 35. — Iodure mercurique
(130 diam.).

b. Le chlorure stanneux donne une réaction très sensible avec le chlorure mercurique, mais celle-ci n'est pas aussi recommandable que la précédente, au point de vue des recherches microchimiques, parce que le précipité de chlorure mercurieux est très ténu (voir 24 a).

c. Un procédé d'une netteté et d'une sensibilité extrêmes pour déceler les sels mercuriques est la réaction inverse de celle que j'ai décrite en 11 b (voyez *Cobalt*, p. 33). On ajoute à la goutte d'essai du thiocyanate d'ammonium et de l'azotate de cobalt, et l'on obtient, suivant la dilution du liquide, immédiatement ou au bout de quelque temps, des cristaux bleus de thiocyanate cobaltoso-mercurique (fig. 14).

Si le liquide contient du zinc ou du cadmium, les cristaux ont une couleur bleu pâle; un excès de réactif ne nuit pas sensiblement. La réaction ne laisse rien à désirer, mais il est nécessaire que la liqueur ne renferme ni plomb, ni bismuth.

26. Or.

a. Précipitation par les chlorures stanneux et stannique. Limite : $2\mu^{\text{gr}}$ d'or.

b. Précipitation par le sulfate thalleux. Limite : $10\mu^{\text{gr}}$ d'or.

On peut, en outre, employer pour la recherche de l'or sa réaction envers le thiocyanate d'ammonium.

a. Le précipité rouge très ténu de *pourpre de Cassius*, que produit un mélange des chlorures stanneux et stannique dans les solutions des sels auriques, se prête très bien à l'observation au microscope, et cela beaucoup mieux que le précipité bleu d'or métallique qu'on obtient par l'addition d'acide oxalique, ou que le précipité bleu noirâtre qui se forme sous l'influence de l'azotate mercurieux. On met la solution des sels d'étain à côté de la goutte de sel d'or et on les fait confluer; au point de contact, on voit alors apparaître une strie rouge bien marquée.

b. Au lieu de la cristallisation précaire du chlorure aurique déliquescant, proposée par M. Haushofer (1), je désire fixer l'attention sur la belle réaction qu'on obtient par la formation du *chloraurate thalleux*, $\text{AuCl}_2 \cdot \text{TiCl}$. Si l'on introduit un grainule de sulfate thalleux dans une solution aurique pas trop diluée (0,1 p. 100 d'or), on

(1) *Loc. cit.*, p. 50.

voit tout de suite s'étendre à sa surface un faisceau d'aiguilles jaune citron qui peuvent atteindre une longueur de plus de 1 millimètre (fig. 36). L'affinité entre l'or et le thallium est si grande que le chlorure aurique dissout le chlorure thalleux même en présence de l'acide chlorhydrique, surtout à une température élevée; cependant, si l'on chauffe, l'or est facilement réduit à l'état métallique par le sel thalleux. Dans ces conditions, on voit naître à côté des longues gerbes du chloraurate de thallium des tablettes hexagonales, pâles, de chlorure thallique (voir fig. 7). Quand on introduit le chlorure aurique dans une solution de sulfate thalleux, le chloraurate se sépare sous forme d'aiguilles isolées, terminées en pointe aux deux bouts. Dans le cas où la solution serait trop diluée, on pourrait par évaporation, faire apparaître les aiguilles au bord de la goutte; mais alors on devra faire agir la chaleur avec ménagement afin de prévenir la réduction de l'or. Il y a lieu de dire incidemment que le chlorure mercurique donne avec le sulfate thalleux des aiguilles incolores de la même forme et des mêmes dimensions.



Fig. 36. — Chloraurate thalleux (20 diam.).

c. Les sels auriques se comportent comme les sels mercuriques vis-à-vis du thiocyanate d'ammonium. Une petite quantité de ce sel donne avec les solutions auriques un précipité rouge pulvérulent et transparent, qu'un excès de réactif transforme en rosettes laineuses rouge pâle, solubles dans l'ammoniaque et très solubles dans une solution chaude de thiocyanate d'ammonium. Cette solution incolore précipite les sels de zinc et de cobalt de la même manière que le thiocyanate ammoniaco-mercurique.

Le thiocyanate zincico-aurique offre une couleur jaune citron; le thiocyanate cobaltoso-aurique est d'un bleu verdâtre foncé; quant aux cristaux mixtes formés par ces deux composés, ils ont une teinte vert de mer. Les formes de ces sels doubles ressemblent à un haut degré à celles des composés mercuriques analogues. Les sels de nickel ne sont pas précipités, d'accord en cela avec leur manière de se comporter envers le thiocyanate ammoniaco-mercurique.

27 et 28. Platine.

27. Chlorure platineux.

Précipitation à l'état de *chloroplatinite cuivrique ammoniacal* (sel de Millon et Commaille), $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{AzH}_3$. Limite : 0,06 μgr de platine.

On ajoute à la solution du sel platineux un peu de sulfate de cuivre, beaucoup de chlorure d'ammonium et enfin de l'ammoniaque en excès. Bientôt on voit

apparaître des aiguilles d'une



Fig. 37. — Chloroplatinite de cuivre ammoniacal (90 diam.).

couleur violette intense qui peuvent atteindre une longueur de 200μ dans des solutions à 0,1 p. 100 de chloroplatinite de potassium (fig. 37). Une solution contenant 0,1 p. 100 de ce sel fournit encore après quelques minutes des aiguilles courtes d'une coloration distincte. Le chlorure rhodique se comporte comme le chlorure platineux; les cristaux sont plus gros et d'une teinte rouge éramoisi. Quant au palladium, il peut prendre dans le sel de Millon et Commaille la place du cuivre, mais non celle du platine. Les aiguilles ont alors la même forme que le sel euproammonique, mais leur teinte est brunâtre.

28. Acide chloroplatinique.

a. Précipitation par le chlorure de potassium. Limite : $0,6\mu^{gr}$ de platine.

b. Précipitation par le chlorure de rubidium ou de césium. Limite : $0,2\mu^{gr}$ de platine.

c. Précipitation par le sulfate thalleux. Limite : $0,004\mu^{gr}$ de platine.

a. Sous le rapport de la forme, de la couleur et des dimensions des cristaux octaédriques du *chloroplatinate de potassium*, $PtCl_4 \cdot 2KCl$, il y a lieu de se reporter à la réaction 1 a (p. 20, fig. 3). Le chlorure de potassium réagit lentement dans les solutions diluées; des solutions à 0,1 p. 100 de sel de platine ne fournissent des cristaux avec le réactif en question qu'après que la liqueur a été réduite de moitié par évaporation, et encore, il arrive souvent que ceux-ci n'apparaissent que pendant la dessiccation. Même dans ces conditions défavorables, on obtient des cristaux d'une grosseur suffisante et bien définis; en pareil cas, cependant, la solution doit être, autant que possible, exempte de sels alcalins, dont la cristallisation simultanée pourrait causer de la confusion.

b. Les solutions à 0,1 p. 100 d'acide chloroplatinique sont encore précipitées instantanément par le chlorure de rubidium; les cristaux de *chloroplatinate de rubidium*, $PtCl_4 \cdot 2RbCl$, ont le tiers de la grosseur de ceux du sel potassique correspondant, et cependant on les reconnaît encore facilement pour des octaèdres. Dans une solution à 0,03 p. 100 de sel de platine, le chlorure de rubidium réagit lentement : les cristaux apparaissent au bout de cinq minutes environ et sont très petits. Quant au chlorure de césium, il produit tout de suite un précipité de cristaux si petits qu'il faut un grossissement de 250 diamètres pour en discerner la forme cristalline.

M. Haushofer recommande de ne pas confondre le chloroplatinate de potassium avec le chloropalladate ou le chloroiridate. La présence du palladium a pour effet de colorer les chloroplatinates en brun; celle de l'iridium, de fournir des cristaux rougeâtres; on s'en assure aisément par comparaison avec une préparation type de platine pur. Du reste, la présence du palladium est attestée facilement par l'iode de potassium.

c. La précipitation par le sulfate de thallium donne une réaction des plus sensibles qui empêche en même temps de confondre le platine avec l'iridium. Les cristaux sont très petits (voyez 6 c); les solutions concentrées ne donnent même qu'une poudre extrêmement ténue. On obtient encore, au bout de quelque temps d'attente, une réaction nette avec des solutions au 1/20 000^e. Dans les mêmes circonstances, l'acide chloroiridique serait réduit par le sulfate thalleux avec formation d'un précipité floconneux vert sale.

29. Palladium.

a. Précipitation à l'état d'iodure palladeux, PdI^2 . Limite : 0,1 μ^{sr} de palladium.

b. Précipitation par le thioeyanate d'ammonium et le sulfate thalleux. Limite : 0,07 μ^{sr} de palladium.

c. Précipitation par l'acide chlorhydrique et le sulfate thalleux. Limite : 0,2 μ^{sr} de palladium.

a. Un excès de réactif dissout le précipité en formant une liqueur rouge brun. Le platine donne, dans les mêmes circonstances, une coloration rouge vineux et des octaèdres d'iodoplatinate de potassium, $\text{PtI}^4, 2\text{KI}$. Avec l'ammoniaque, l'iodure palladeux donne de petites aiguilles rouge orangé et une solution incolore qui dépose des rosettes rectangulaires gracieusement ramifiées, d'un jaune clair, d'une dimension de 20-30 μ (fig. 38); ces divers cristaux sont constitués par de l'iodure de palladammonium, $\text{PdI}^2, 2\text{AzIt}^3$. Un excès des réactifs est nuisible, surtout un excès d'iodure de potassium; du reste, on peut sauver un essai manqué, si l'on a soin de chauffer en présence d'acide chlorhydrique.

b. Le thioeyanate d'ammonium ne fournit pas de précipité, mais une liqueur brune dans laquelle le sulfate thalleux produit un abondant précipité brun jaunâtre soluble dans l'eau chaude; cette solution dépose de belles rosettes rectangulaires de 100 μ qui se développent en formant des lamelles chatoyantes. Les solutions très diluées donnent des prismes rectangulaires et des croix de 30 μ appartenant au système quadratique ou orthorhombique (le platine donnerait dans les mêmes circonstances de gros rhombes). Cette réaction s'accomplit encore sur des solutions d'azotate palladeux au 1/5000^e.

c. Le sulfate thalleux produit dans une solution de chlorure palladeux pas trop étendue, une cristallisation tout à fait analogue à celle du chloraurate thalleux (Voy. Or, 26 b et fig. 36). Les aiguilles du chloropalladite thalleux sont plus courtes et d'une couleur brunâtre. Pour un essai manqué, on peut procéder à la recristallisation en chauffant avec de



Fig. 38. — Iodure de palladammonium (130 diam.).



Fig. 39. — Chloropalladite thalleux (130 diam.).

l'eau acidulée par l'acide azotique. Cette réaction n'atteint pas la sensibilité des précédentes, mais elle est bien simple et rapide.

d. L'addition de cyanure mercurique, puis d'ammoniaque, donne lieu à la formation de cubes incolores de 10μ , formés par du *cyanure de palladammonium*, $\text{Pd Cy}^2.2\text{Az H}^3$. La réaction n'est pas très sensible; elle a pour limite $2\mu^{\text{sr}}$ de palladium.

e. Quand on ajoute à une solution de palladium dans l'acide azotique, de l'acétate de calcium, puis un peu d'acide oxalique, il se sépare, au lieu des octaèdres quadratiques de l'oxalate calcique, des formations capillaires soyeuses, frisées aux extrémités, d'un brun jaunâtre. La limite de la réaction est de $0,5\mu^{\text{sr}}$ de palladium. L'emploi de l'acétate de strontium donne un résultat semblable, mais avec l'acétate de baryum, on obtient de longues baguettes. Dans les mêmes conditions, au sein des solutions platiniques, l'oxalate de calcium se précipite en poudre cristalline, celui de strontium en bâtonnets courts et celui de baryum en formations capillaires.

30. Iridium.

Précipitation par le chlorure de césium ou de rubidium. Limite : $0,3\mu^{\text{sr}}$ d'iridium.

Le chloroiridate d'ammonium se dissout dans l'eau avec une couleur rougeâtre et donne lentement avec le chlorure de potassium des cristaux octaédriques rouge noirâtre d'environ 25μ formés par du *chloroiridate de potassium*, $\text{Ir Cl}^4.2\text{KCl}$. Le chlorure de rubidium précipite immédiatement une solution de chloroiridate d'ammonium au $1/300^{\text{e}}$; une solution au $1/500^{\text{e}}$ ne dépose qu'après quelques minutes de petits octaèdres rouge cinabre ayant un diamètre de 10μ . Le chlorure de césium précipite immédiatement cette dernière solution, la plus diluée; les cristaux sont très petits, mais bien terminés.

31. Rhodium.

a. Précipitation par l'azotite de potassium. Limite : $0,09\mu^{\text{sr}}$ de rhodium.

b. Précipitation par l'oxalate monopotassique. Limite : $0,4\mu^{\text{sr}}$ de rhodium.

a. L'azotite de potassium, réactif recommandé par M. Gibbs pour la recherche du rhodium, précipite les solutions acides aussi bien que les solutions ammoniacales de ce métal. Le précipité d'*azotite rhodico-potassique* ressemble à l'azotite cobaltico-potassique (voir Cobalt, 11 a) (fig. 40); il est formé de cubes jaunes de $2-4\mu$, adhérant fortement au verre. La réaction s'accomplit encore dans une solution de rhodium diluée au $1/1000^{\text{e}}$.



Fig. 40. — Azotite double de rhodium et de césium. A gauche, cristaux formés dans une solution ammoniacale très étendue (300 diam.).

en solution acide. En solution ammoniacale, la limite est réduite à $4,5\mu^{\text{sr}}$; en

La substitution du chlorure de césium à celui de potassium donne plus de sensibilité

revanche, on obtient des cristaux plus grands et d'un aspect bien caractéristique, pourvu qu'on opère en solution étendue et en présence d'un excès de réactif. La présence d'un sel d'iridium n'est pas gênante; par contre, il faut éliminer d'avance le palladium (voir 27 a).

b. La réaction relativement peu sensible du rhodium envers les oxalates n'a de valeur que pour la séparation du rhodium d'avec les autres métaux. Le précipité constitue des aiguilles fines et courtes semblables à celles de l'oxalate cobalteux (les sels de palladium donnent dans les mêmes circonstances de longs prismes déliés).

c. Le ferrocyanure de potassium réagit avec une extrême sensibilité sur les sels de rhodium, en donnant un précipité floconneux jaunâtre qui se colore en rose par l'addition d'ammoniaque. Cette réaction n'est cependant caractéristique qu'en l'absence d'autres précipités colorés.

32. Ruthénium.

a. Précipitation par le chlorure de césium. Limite : $0,8\mu^{sr}$ de ruthénium.

b. Coloration par le thiocyanate de potassium. Limite : $1,2\mu^{sr}$ de ruthénium.

a. La solution brun jaunâtre du ruthénium dans l'eau régale est précipitée par le chlorure de césium. Le dépôt brun rougeâtre formé de grains très fins est soluble dans l'eau chaude; la solution ne donne pas de cristaux nets par évaporation, mais il se forme plutôt des grumeaux brun rougeâtre de 3μ . Le sulfate de thallium produit des grains jaunes de $4-5\mu$.

b. La coloration rouge que prennent les solutions ruthéniques au contact des thiocyanates, peut s'appliquer de deux manières différentes à la recherche microchimique du ruthénium. On concentre autant que possible le liquide à essayer et l'on touche le milieu de la goutte avec un fil trempé dans une solution concentrée de thiocyanate de potassium. Si l'expérience ne réussit pas, on évapore avec précaution et l'on observe attentivement les bords de la goutte. La réaction est entravée non seulement par la présence des sels ferriques, mais aussi par celle des sels cobalteux, platiniques et palladeux.

33. Osmium.

a. Précipitation par le chlorure de césium. Limite : $0,4\mu^{sr}$ d'osmium.

b. Précipitation d'un osmite alcalin par le chlorure d'ammonium. Limite : $0,5\mu^{sr}$ d'osmium.

a. Les solutions de peroxyde d'osmium (acide osmique) dans l'acide chlorhydrique donnent, avec le chlorure de césium, un précipité blanchâtre, formé d'octaèdres jaune verdâtre pâle de $10-30\mu$.

b. Quand on ajoute à du peroxyde d'osmium un excès de potasse, puis de l'azotite de potassium ou bien de l'alcool, il s'opère une réduction lente du peroxyde d'osmium avec formation d'*osmite de potassium*, OsO^+K^+ , $2H^+O$, qui se

sépare des solutions concentrées en octaèdres orthorhombiques violets de 50μ environ (fig. 41). Si l'on a affaire à des solutions trop diluées, on peut les concentrer après addition d'un grand excès de potasse caustique. On obtiendra alors des cristaux octaédriques bien développés, et la limite de cette réaction très caractéristique se trouve reportée jusqu'à $1\mu^{87}$ d'osmium.



Fig. 41. — Os- mite de potas- sium (130 d.).

La sensibilité peut encore être doublée, si, après réduction complète, on ajoute un grand excès de chlorure d'ammonium. L'osmite se transforme alors en le composé $\text{OsO}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{AzH}_3$, presque insoluble dans une solution concentrée de sel ammoniac et se présentant sous l'aspect de baguettes jaune clair de $40-70\mu$, qui montrent une grande tendance à se développer en houppes et en dendrites. Après la séparation de ce composé, la présence

de l'osmium peut être encore attestée par le ferrocyanure de potassium qui produit une coloration rouge violet intense.

Dans les expériences sur l'acide osmique, on fera bien de se prémunir, plus encore que dans les recherches sur les sels d'or, contre l'action réductrice des substances organiques.

34 et 35. Étain.

34. Chlorure stanneux.

a. Précipitation par le chlorure aurique. Limite : $0,07\mu^{87}$ d'étain.

b. Précipitation par le chlorure mercurique. Limite : $0,07\mu^{87}$ d'étain.

c. Précipitation par l'acide oxalique, Limite : $1\mu^{87}$ d'étain.

a et b. Voir les réactions 26 a et 25 b.

c. Les cristaux d'oxalate stanneux, $\text{C}_2\text{O}_4\text{Sn}$, sont d'ordinaire défectueux, cristalliques et affectent la forme de la lettre H ou d'ailes de papillon; cependant



Fig. 42. — Oxalate stanneux (90 diam.).

ils sont suffisamment caractérisés par leur aspect et par des phénomènes de polarisation très prononcés (fig. 42). L'emploi d'oxalate de potassium au lieu d'acide oxalique augmente beaucoup la sensibilité de la réaction. Lorsqu'on effectue la précipitation par l'acide oxalique, l'oxalate stanneux se dépose d'abord en fines aiguilles soyeuses qui se redissolvent spontanément au bout de quelques minutes pour recristalliser sous forme de cristaux moins allongés. En présence d'acides libres, la réaction devient moins sensible, mais les cristaux se déposent plus lentement, se présentant en prismes clinorhombiques plus parfaits.

Lorsqu'une solution de chlorure stanneux contient de l'acide arsénique, une grande quantité d'étain peut se soustraire aux recherches, parce qu'il passe à l'état d'arséniat stanneux insoluble, même en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique.

35. Chlorure stannique.

a. Précipitation par le chlorure de césium. Limite : $0,45 \mu^{\text{gr}}$ d'étain.

b. Précipitation par l'acide oxalique et l'azotate de strontium. Limite : $0,2 \mu^{\text{gr}}$ d'étain.

a. Voir l'article *Césium*, 4 a (fig. 43). Dans certaines circonstances, l'addition d'iode de potassium peut être recommandée, parce qu'il se forme des octaèdres jaune clair de chloro-iodostannate au lieu des cristaux incolores du chlorostannate pur. Si rien ne s'oppose à la concentration de la goutte d'essai, et si la quantité d'acide chlorhydrique libre n'est pas trop considérable, on peut faire usage du chlorure de rubidium et même du chlorure de potassium qui donnent lieu à la formation de cristaux beaucoup plus gros. Avec le chlorure de rubidium, la limite est de $1 \mu^{\text{gr}}$, avec celui de potassium, de $2,5 \mu^{\text{gr}}$ d'étain.



Fig. 43. — Chlorostannate de césium (130 diam.).

b. Les changements de forme qu'opère le chlorure stannique au contact des oxalates de baryum ou de strontium ont été déjà décrits aux articles 19 et 20. Je n'ai rien à y ajouter, sinon qu'en présence des acides libres, la sensibilité de la réaction est au moins dix fois plus grande, pourvu qu'on emploie les sels de strontium au lieu des sels de baryum.

Le chlorure métastannique ne fournit pas de bonnes réactions; aussi l'acide métastannique doit-il être fondu avec de la potasse caustique ou bien réduit par le magnésium avant d'être soumis à la réaction 34 a.

36. Titane.

a. Précipitation à l'état de *fluotitanate de potassium*, $\text{TiFl}^{\text{b}} \cdot 2\text{KFl}, \text{H}^2\text{O}$. Limite : $6 \mu^{\text{gr}}$ de titane.

b. Précipitation à l'état de *fluotitanate de rubidium*, $\text{TiFl}^{\text{b}} \cdot 2\text{RbFl}, \text{H}^2\text{O}$. Limite : $1 \mu^{\text{gr}}$ de titane.

a. Le procédé le plus expéditif pour faire entrer le titane en dissolution consiste à fondre la matière avec du fluorure de sodium et à dissoudre la masse fondue dans l'acide chlorhydrique (1).

Le fluotitanate de sodium est si soluble dans l'eau qu'on peut à peine songer sérieusement à fonder sur la formation de ce sel une réaction microchimique. Mais par l'addition de chlorure de potassium à la solution acide de fluotitanate de sodium, le sel potassique correspondant se sépare très lentement des solutions diluées sous la forme de rectangles, souvent tronqués sur les angles, ou de lamelles hexagonales oblongues; ces cristaux minces et peu réfringents

(1) Haushofer, *loc. cit*, p. 431.

atteignent des dimensions de 60-90 μ (fig. 44). Les données en question se rapportent à la précipitation dans des solutions acidulées.



Fig. 44. — Fluotitanate de rubidium (130 diam.).

b. Quand on ajoute du chlorure de rubidium à une solution acide de fluotitanate de sodium ou à une solution de chlorure titanique contenant du fluorure d'ammonium et de l'acide chlorhydrique, la formation des cristaux commence dans l'espace de deux minutes au sein des liquides contenant 0,2 p. 100 d'acide titanique. Les cristaux mesurent 15-20 μ ; ils ressemblent parfaitement à ceux du sel potassique. Le chlorure de césium précipiterait instantanément dans les solutions en question des lamelles cristallines de 8-12 μ .

Si l'on veut décomposer les minéraux titanifères par le carbonate de sodium, il faut appliquer une température très élevée ou ajouter un peu de soude caustique. On épuise le produit par l'eau et l'on redissout à chaud le résidu dans l'acide chlorhydrique concentré. Le chlorure titanique se comporte du reste, comme le chlorure stannique avec les oxalates de baryum et de strontium.

Bien que les réactions qui viennent d'être indiquées soient capables de déclencher 1 μ ^{sr} de titane, elles ne sont pas à recommander d'une manière absolue, parce qu'elles font défaut en présence des sels stanniques ou zirconiques.

37. Zirconium.

a. Précipitation par l'oxalate monopotassique. Limite : 0,06 μ ^{sr} de zirconium.

b. Cristallisation à l'état de *fluozirconate de potassium*, $ZrFl^4 \cdot 2KFl$. Limite : 5 μ ^{sr} de zirconium.

c. Précipitation à l'état de *fluozirconate de rubidium*, $ZrFl^4 \cdot 3RbFl$. Limite : 0,5 μ ^{sr} de zirconium.

a. Les solutions du sulfate ou du chlorure de zirconium ne sont précipitées par l'acide oxalique que si le liquide contient peu d'acide libre et si la dilution ne dépasse pas 1/200^e. Le bioxalate de potassium précipite encore lorsque la quantité de sulfate de zirconium est de 0,01 p. 100. Le précipité consiste en octaèdres incolores de 20-60 μ , appartenant probablement au système quadratique, formés d'un *oxalate potassico-zirconique*, $2C^2O^4K^2 \cdot (C^2O^4)^2Zr \cdot 4H^2O$ (fig 45); ils ressemblent aux cristaux de l'oxalate de strontium, mais sont beaucoup plus solubles dans l'acide chlorhydrique. Les solutions contenant du titane, ne sont précipitées par l'oxalate monopotassique qu'après addition d'acétate de sodium; le dépôt se présente sous



Fig. 45. — Oxalate zirconico-potassique (200 d.).

l'aspect de petits bâtonnets de 15 μ .

Quand on veut décomposer le zircon, en vue de la réaction qui vient d'être

décrite, on suit le procédé indiqué en 36 a; on transforme finalement le fluorozirconate de sodium en sulfate par évaporation de celui-ci avec de l'acide sulfurique.

b. La fusion de la zirconne avec le fluorure de potassium donne une masse microcristalline à demi vitreuse. La solution dans l'eau chaude dépose des prismes rectangulaires de 15-20 μ , peu solubles dans les acides chlorhydrique et fluorhydrique.

c. Si l'on emploie le sulfate ou le chlorure de zirconium obtenu de la même manière que le chlorure titanique (voir les réactions 36), l'addition de fluorure d'ammonium, d'acide chlorhydrique et de chlorure de rubidium, donne exclusivement naissance à des octaèdres incolores fortement réfringents de 30-60 μ (fig. 46). Les solutions acides de la masse obtenue par fusion avec le fluorure de potassium donnent de même avec le chlorure de rubidium des octaèdres; à côté de ces cristaux, il se dépose, dans les solutions concentrées, des prismes semblables à ceux qui ont été décrits en b, sans doute $ZrF_6 \cdot 2RbF$.



Fig. 46. — Fluorozirconate de rubidium (200 diam.).

La décomposition avec le carbonate de sodium exige une température élevée et une fusion prolongée. Quand on reprend par l'eau chaude une masse obtenue en chauffant 1 p. de zircon avec 2 p. de carbonate de sodium, on obtient une poudre dense de zirconne, ZrO_2 , qu'on peut reconnaître à de forts grossissements comme formée d'un amas de lamelles hexagonales incolores ou colorées en jaune pâle par une petite quantité d'oxyde platinique, PtO_2 ; la réaction réussit encore avec 5 μ ^{sr} de zirconium (1). Il est à regretter que ces tablettes hexagonales soient si exiguës et qu'on obtienne, en outre de ces cristaux, une masse prédominante de zirconate de sodium grumeleux, qui gêne au plus haut degré l'observation des lamelles caractéristiques.

La précipitation du sulfate de zirconium par le sulfate de potassium ne fournit point de réaction microchimique sensible.

38. Thorium.

a. Précipitation de la solution de sulfate de thorium par la chaleur. Limite : 30 μ ^{sr} de thorium.

b. Précipitation par l'acide oxalique. Limite : 0,1 μ ^{sr} de thorium.

c. Précipitation par le carbonate d'ammonium et le sulfate thalleux. Limite : 0,05 μ ^{sr} de thorium.

a. On place sur un porte-objet près de son bord, un couvre-objet, puis, sur ce dernier, la goutte d'essai; on chauffe rapidement jusqu'à l'ébullition, on écarte à l'aide d'un fil de platine les cristaux qui se forment aux bords de la

(1) Michel-Lévy et Bourgeois, *Bull. soc. min.*, 1882, t. V, p. 136.

goutte et l'on pousse le couvre-objet sur la partie froide de la lame. On voit alors la goutte se remplir d'aiguilles fines de *sulfate de thorium*, $(\text{SO}^4)^2\text{Th}, 3\text{H}_2\text{O}$, ayant une longueur de 70-100 μ ; cette réaction est la plus commode et la plus sûre, à la condition que la quantité de thorium ne soit pas très petite. Les sulfates des métaux de la cérite, surtout celui de lanthane, se comportent d'une manière analogue quand on chauffe leurs solutions concentrées. Mais on évitera de confondre le sulfate de thorium avec ces derniers composés et aussi avec le gypse, qui pourrait se déposer par la concentration de la solution, si l'on ajoute ensuite de l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium (voir plus loin c), qui précipitent le calcium et les métaux de la cérite à l'état de carbonates.

b. L'acide oxalique produit dans la solution des sels de thorium un précipité pulvérulent d'*oxalate de thorium* $(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{Th}, 2\text{H}_2\text{O}$, peu soluble dans l'acide chlorhydrique, plus soluble dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium. Des solutions très diluées fournissent un oxalate très finement cristallisé, qui, d'après M. Haushofer (1), consiste en des lamelles carrées. Dans une longue série d'expériences, je n'ai obtenu des lamelles qu'exceptionnellement; la grande majorité des cristaux étaient des bâtonnets longs de 4 μ . Des individus un peu plus gros s'obtiennent d'une solution de l'oxalate dans l'acide chlorhydrique chaud.



Fig. 47. — Carbonate thorico-thalleux (300 diam.).

c. Le carbonate de thorium se dissout dans le carbonate d'ammonium, surtout lorsqu'on ajoute en même temps de l'ammoniaque caustique. Une petite quantité de sulfate thalleux précipite de cette solution des rhombes incolores aigus et des octaèdres rhombiques aplatis qui peuvent atteindre des dimensions de 30-40 μ (fig. 47). Des solutions très diluées déposent pendant l'évaporation aux bords de la goutte des rhombes de 4-10 μ . Les sels de glucinium, de zirconium ou d'yttrium ne donnent pas de réaction ana-

logue. Quant à l'uranium qui, sous ce dernier rapport, se comporte à la façon du thorium, il s'en distingue par les réactions a et b.

39. Silicium.

a. Précipitation à l'état de *fluosilicate de sodium*, $\text{SiFl}^4.2\text{NaFl}$. Limite : 0,05 μ^{gr} de silicium.

b. Précipitation à l'état de *silicomolybdate de rubidium*, $\text{Si}(\text{ORb})^4.12\text{MoO}^3, x\text{H}_2\text{O}$. Limite : 0,004 μ^{gr} de silicium.

a. On dissout la substance dans l'acide fluorhydrique ou dans le fluorure d'ammonium additionné d'acide chlorhydrique et l'on précipite par un excès de chlorure de sodium. Le fluosilicate de sodium a l'avantage sur tous les autres fluosilicates que ses cristaux sont d'une observation facile : ce sont des prismes à six pans, des lamelles ou étoiles hexagonales de 40-70 μ , ou encore des rosettes à six rayons; tous ces cristaux se distinguent par des contours très accentués et

(1) *Loc. cit.*, p. 128.

par une coloration particulière rose pâle (voir *Sodium*, 2 c, fig. 6, p. 22). Par contre le fluosilicate en question offre le désavantage de ressembler beaucoup, comme forme et comme couleur, à plusieurs autres fluosels sodiques, comme le fluotitanate, le fluozirconate, le fluostannate, le fluoborate (1). Dans le cas où l'on supposerait probable la coexistence du bore, du titane, du zirconium ou de l'étain avec le silicium, on fera bien de provoquer plutôt la formation de fluosels potassiques. Le *fluosilicate de potassium* $\text{SiF}_6 \cdot 2\text{KF}$, cristallise en cubes incolores, très peu réfringents, dont la grosseur n'atteint que le quart de celle qui est propre aux cristaux hexagonaux du sel de sodium.

Du reste, on peut profiter de la plus grande volatilité du fluorure de silicium, en vue de séparer le silicium d'avec les autres éléments nommés plus haut; pour cela, on distille la masse dans un vase de platine avec le fluorure d'ammonium et l'acide sulfurique, en ayant soin de ne pas dépasser la température de 140° . Une goutte d'eau, ou mieux d'une solution d'acétate d'ammonium, sert à absorber les gaz dégagés. Il est à remarquer que, si l'on a affaire à des substances qui, en outre du silicium, contiennent encore du potassium, on voit déjà se séparer du fluosilicate de potassium pendant la décomposition.

b. On fond la matière avec cinq fois son volume de carbonate de sodium, on dissout la masse fondue dans l'eau, on ajoute du molybdate d'ammonium, puis un excès d'acide azotique et enfin un peu de chlorure de rubidium. Si le liquide contient de l'acide phosphorique, il se sépare aussitôt des grumeaux cristallins jaunes; s'il y a absence d'acide phosphorique, on chauffe à 70° environ, afin de former du silicomolybdate de rubidium (2) et l'on obtient, même en partant d'une quantité extrêmement faible de silice, les petits cristaux jaune pâle décrits à l'article *Rubidium*, en 5 a. La réaction se recommande par une sensibilité extraordinaire, seulement il faut l'appliquer avec quelques précautions. Une solution acide de molybdate d'ammonium peut déposer, après avoir été chauffée, des aiguilles d'un molybdate acide et donner par dessiccation un dépôt de grains très ténus. La seule apparition d'un précipité grumeleux ou granuleux n'est donc pas une preuve directe de la présence du silicium; en outre, il ne faut pas oublier, quand on veut pousser jusqu'à l'extrême la sensibilité de la réaction, que l'acide azotique attaque le verre à la température de l'ébullition. On s'en convainc aisément en chauffant sur un porte-objet une goutte du mélange de molybdate d'ammonium, d'acide azotique et de chlorure de rubidium. Aussi est-on forcé, lorsqu'il s'agit d'essais un peu délicats, de chauffer sur une lame de platine, d'évaporer jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un résidu minime, de faire bouillir avec de l'eau et de concentrer le liquide sur le porte-objet. De plus, il est à remarquer que les acides arsénique, vanadique, niobique, tantalique et l'oxyde de bismuth donnent dans les mêmes circonstances des molybdates complexes

(1) Le fluoborate est très soluble, le fluoaluminate (cryolite) est très finement granuleux, très peu réfringent et très transparent (il n'est pas hexagonal, comme je l'avais indiqué anciennement); le fluoferrite forme des globules de 12μ , qu'on pourrait confondre facilement avec le fluosilicate.

(2) Une méthode un peu plus longue, mais plus sûre, consiste à ne mettre d'abord que du molybdate d'ammonium et de l'acide azotique, ébauffer pour faire en même temps l'essai du phosphore et de l'arsenic, et à n'ajouter le chlorure de rubidium qu'après refroidissement. Par là, on évite en outre le risque d'être induit en erreur par la séparation d'acide molybdique.

de la même forme et de la même couleur; cependant ces dernières combinaisons se forment aussi dans les solutions des sels potassiques, tandis que l'acide silicomolybdique n'est pas précipité par ces derniers sels. Enfin, l'oxyde de thorium se comporte envers l'acide molybdique en tout point comme la silice, tandis que la zircone, les acides titanique et stannique réagissent d'une manière qui n'offre qu'une lointaine analogie avec la réaction que nous venons de décrire.

c. M. Haushofer a essayé de fonder une réaction du silicium sur la propriété découverte et décrite par moi-même, que possède la fuchsine de colorer la silice gélatineuse dans les sections de roches taillées en lames minces. Cette réaction n'est cependant pas assez sensible pour ce but et n'a aucune valeur quand on a affaire à une gelée de silice en suspension dans un liquide, parce qu'il s'y dépose très facilement des pellicules de couleur d'aniline adhérentes au verre, même lorsque la liqueur ne renferme aucune trace de silice gélatineuse. En tous cas, il faudra s'assurer que cette matière adhère bien au verre, afin qu'on puisse, après surcoloration de la préparation, la faire macérer pendant une demi-heure au moins dans une quantité abondante d'eau. On peut dire, en passant, que le vert malachite convient beaucoup mieux que la fuchsine pour teindre la silice en gelée.

40. Carbone.

a. Précipitation à l'état de *carbonate de strontium*, CO^2Sr , ou de *carbonate de calcium*, CO^2Ca . Limite: $1\mu^{87}$ de carbone.

b. Dégagement de l'anhydride carbonique à l'état gazeux.

Pour le cyanogène, voir plus loin *Azote*, 53 c.

a. On peut précipiter l'acide carbonique par les sels calciques dans les solutions des carbonates solubles; le précipité formé d'abord d'une poudre très fine se transforme bientôt en petits rhomboédres bien définis (voyez *Calcium*, 21 f, p. 50). Le *carbonate de plomb*, CO^2Pb , prend plus vite l'aspect cristallin et forme des cristaux plus gros; si la précipitation s'accomplit rapidement, on obtient des bâtonnets ou des macles en X, de 15μ , ou bien des agrégats ramifiés de ces formes simples; dans le cas où la séparation des cristaux va plus lentement, on voit paraître des lentilles de 15μ .

Pour rendre le carbone libre (graphite, anthracite, houille, etc.) accessible à l'essai indiqué, on peut l'oxyder par voie de fusion avec le nitre. On triture la matière à essayer avec dix fois son volume en salpêtre, et l'on peut, en ce cas, effectuer la combustion sans perte sur une lame de platine. La calcination doit être modérée et pas trop prolongée; même lorsque l'on opère avec une précaution extrême, il s'engendre toujours une quantité considérable d'azotite de potassium, et l'acétate de plomb peut donner avec ce sel un précipité pulvérulent. Aussi l'azotate de *strontium* est-il préférable comme réactif pour la précipitation de l'acide carbonique; le carbonate de strontium se dépose sous forme de globules mesurant $6-12\mu$ (Voy. *Strontium*, 20 d).

b. On peut chasser, par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, l'anhydride carbonique des carbonates insolubles et observer, à l'aide du microscope, les bulles de gaz qui s'échappent. Lorsqu'on est en droit de supposer la présence

d'une petite quantité de carbonates, on fera bien de mettre l'objet dans une goutte d'eau sous un couvre-objet, de déposer à l'un des bords une goutte d'acide chlorhydrique et d'absorber le liquide du côté opposé par une bande de papier à filtrer; la réaction commence bientôt et l'accumulation des bulles de gaz sous le couvre-objet donne à la réaction une sensibilité beaucoup plus grande. Sous les formes qu'on vient de décrire, celle-ci est déjà en usage depuis nombre d'années dans l'examen des plaques de roches et offre, de plus, dans ce cas particulier, l'avantage qu'on peut observer sur quels points précis a lieu le dégagement de l'acide carbonique. Par une modification de ce procédé, on peut encore mieux localiser le phénomène : on enduit la préparation d'une mince couche de gélatine glycinée fondue. Après le refroidissement, on couvre celle-ci d'une autre couche du même mélange auquel on a ajouté 10 p. 100 d'acide chlorhydrique.

41. Bore.

a. Précipitation à l'état de *fluoborate de potassium*, $\text{BoFl}^3.\text{KFl}$. Limite : 0,2 μ^{sr} de bore.

b. Sublimation avec le fluosilicate d'ammonium. Limite : 0,4 μ^{sr} de bore.

a. On dissout la substance à examiner dans l'acide fluorhydrique ou dans l'acide chlorhydrique additionné de fluorure d'ammonium, et l'on précipite par le chlorure de potassium (1). Les solutions quelque peu étendues ne sont précipitées que pendant l'évaporation. En ce cas, les cristaux de fluoborate potassique sont mieux accentués et prismatiques, tandis que ce sont des rhombes très peu réfringents, si la précipitation s'accomplit dans un espace de temps relativement court. Les cristaux appartiennent, d'après M. Haushofer, au système orthorhombique; par suite de la troncature des angles, on peut voir naître encore des formes hexagonales ou octogonales (fig. 48). Si l'on redissout dans l'eau chaude les individus trop pâles et trop confus, on obtient après refroidissement des cristaux mieux terminés. Au lieu du chlorure de potassium, on peut encore employer ceux de rubidium ou de césium; ce dernier réactif augmente légèrement la sensibilité de la réaction. Si l'on était encombré par la présence d'une quantité notable de silicium, il conviendrait d'en éliminer la plus grande partie soit en concentrant par l'évaporation, soit en précipitant par le chlorure de baryum.



Fig. 48. — Fluoborate de potassium (130 diam.).

b. La matière à essayer est mélangée à l'état solide avec la moitié de son volume de fluosilicate d'ammonium sec et chauffée de manière qu'on puisse recueillir le produit sublimé (2); il n'est pas nécessaire d'exécuter cette opération dans des ustensiles de platine. On dissout le sublimé dans l'eau, on élimine le silicium en le précipitant en solution acide par le chlorure de baryum et l'on essaye la réaction donnée plus haut pour le bore en a.

(1) Echter, *loc. cit.*, p. 38.

(2) Stolba.

L'acide borique modifie plusieurs réactions à la façon des sels d'aluminium ou des sels ferriques (Voy. *Baryum*, *Strontium* et *Calcium*).

42. Aluminium.

a. Précipitation à l'état d'alun de césium, $\text{SO}^4\text{Cs}^2.(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2, 24\text{H}^2\text{O}$. Limite : $0,33\mu^{\text{sr}}$ d'aluminium.

b. Précipitation par le fluorure d'ammonium. Limite : $0,3\mu^{\text{sr}}$ d'aluminium.

a. On met un petit grain de chlorure de césium au bord de la goutte d'essai moyennement concentrée, ou bien on la touche à l'aide d'un fil de platine trempé dans le sel en déliquescence (1). Si la goutte renferme plus de 1 p. 100 de sulfate d'aluminium, il se forme tout de suite des arborisations rectangulaires;

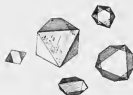


Fig. 49. — Alun de césium (130 diam.).

en pareil cas, il convient d'ajouter une gouttelette d'eau. Un petit excès d'acide sulfurique est favorable à la formation des cristaux; un grand excès d'acides forts diminue, au contraire, la sensibilité de la réaction. On fera bien d'éviter également une trop forte dilution; il est en effet difficile d'obtenir de beaux octaèdres dans les solutions qui renferment moins de 0,2 p. 100 d'aluminium. Les cristaux d'alun de césium sont des octaèdres incolores, d'ordinaire très nettement terminés, mesurant $40-90\mu$ (fig. 49).

M. Streng prescrit d'employer le sulfate de césium au lieu de chlorure; la réaction marche alors plus vite et l'on n'a pas besoin d'ajouter un excès d'acide sulfurique.

Le sulfate monopotassique proposé par M. Streng produit aussi de beaux cristaux d'alun ordinaire, mais, par l'emploi de ce réactif, la réaction perd en sensibilité. — Les sels ferriques n'ont aucune influence nuisible parce que l'alun de fer, bien plus soluble, cristallise très difficilement.



Fig. 50. — Fluorure d'ammonium (130 diam.). Les cristaux prismatiques caractéristiques pour l'aluminium se produisent avec un excès de ce métal.

b. Le fluorure d'ammonium, ajouté en excès, précipite dans les solutions aluminiques pas trop diluées des octaèdres peu réfringents mais bien définis, formés par du fluorure d'aluminium, $\text{Al}^3\text{Fl}^3.6\text{AzH}^3\text{Fl}$. Dans des liqueurs diluées, ils se forment peu à peu à partir des bords de la goutte et peuvent atteindre des dimensions allant jusqu'à 60μ (fig. 50). Ils sont assez solubles dans l'acide azotique et apparaissent de nouveau quand on ajoute de l'acétate d'ammonium. Les fluorures de potassium, de rubidium ou de césium réagissent plus énergiquement que le fluorure d'ammonium, mais on obtient des cristaux beaucoup plus petits; les fluorures de sodium ou de lithium produisent des précipités peu réfringents et formés de grains très fins.

La précipitation par le fluorure d'ammonium peut servir à la recherche de l'aluminium dans les solutions très diluées; elle mène alors beaucoup plus vite

(1) Behrens, *loc. cit.*, p. 30. *Ann. de l'Ec. pol. de Delft*, t. I, p. 199.

au but que l'emploi des sels de césium, mais il est absolument nécessaire que les sels de sodium ainsi que les sels ferriques soient absents. En général, on préférera la réaction a.

c. On peut encore attester la présence de l'aluminium par la coloration artificielle de son hydrate. Pour cela, le mieux est de se servir de rouge du Congo, dont la solution aqueuse teint l'alumine hydratée en rouge sang à la température ordinaire. La solution des matières colorantes agit mieux, du reste, sur l'hydrate récemment précipité que sur l'hydrate desséché.

43. Fer.

Sels ferriques.

a. Précipitation par le ferrocyanure de potassium. Limite : $0,07\mu^{87}$ de fer.

b. Précipitation par le fluorure d'ammonium. Limite : $0,2\mu^{87}$ de fer.

c. Précipitation par le chlorure de baryum et l'acide oxalique. Limite : $0,1\mu^{87}$ de fer.

a. Le précipité bleu floconneux de *bleu de Prusse*, produit par le ferrocyanure de potassium dans les solutions de sels ferriques se laisse très bien distinguer à des grossissements, qui ne dépassent pas 200 diam. La réaction cesse d'être visible lorsque le sel ferrique est dilué au 1/2000^e. On se gardera d'ajouter un grand excès d'acides forts, qui, décomposant le ferrocyanure, pourrait produire du bleu de Prusse, même en l'absence de sels ferriques.

b. Le fluorure d'ammonium précipite les sels ferriques de la même manière que les sels d'aluminium. Les cristaux octaédriques de *fluoserrite d'ammonium*, $\text{Fe}^3\text{F}_6 \cdot 6\text{AzH}^3\text{F}$, sont incolores; leurs contours sont un peu plus accusés que ceux du composé d'aluminium correspondant. Les fluorures de sodium ou de lithium précipitent des globules de $6-12\mu$; le fluorure d'argent, une poudre jaune clair. Il est facile, au moyen de l'ammoniaque, de mettre en évidence la présence du fer dans les cristaux octaédriques : il suffit de laver à l'eau, de transporter les cristaux dans une goutte d'eau sur un porte-objet, d'absorber l'eau au moyen de papier à filtrer et de la remplacer par une goutte d'ammoniaque. Les octaèdres prennent tout de suite une couleur jaune brunâtre et se troublent, tout en conservant leur forme. La transformation en bleu de Prusse fournit un résultat moins satisfaisant.

c. Le chlorure ferrique modifie d'une manière très remarquable la précipitation du chlorure de baryum par l'acide oxalique. Au lieu de baguettes raccourcies incolores, il se forme d'ordinaire, aux bords de la goutte, des cristaux capillaires courbés et frisés, réunis en faisceaux, d'une couleur brunâtre clair (fig. 54); ils atteignent souvent une longueur de plus de 300μ (1). On fera bien d'éviter un grand excès du réactif.

(1) L'acide chloroplatinique exerce une influence absolument semblable sur la précipitation du chlorure de baryum au moyen de l'acide oxalique.



Fig. 54. — Oxalate barytico-ferrique (60 diam.).

Les sels d'aluminium se comportent encore ici d'une manière analogue, car ils donnent lieu à la formation de cristaux capillaires incolores.

Les sels de strontium donnent, avec l'acide oxalique et le chlorure ferrique, des prismes rectangulaires; au contraire, la précipitation des sels calciques par l'acide oxalique n'est pas modifiée d'une manière sensible par les sels d'aluminium ou de fer au maximum.

Sels ferreux.

Les sels ferreux sont précipités par l'acide oxalique même dans les solutions qui contiennent beaucoup d'acide chlorhydrique (1). La précipitation marche assez lentement et les prismes jaune verdâtre de l'oxalate ferreux, $\text{C}^2\text{O}^4\text{Fe}, 2\text{H}^2\text{O}$, ne sont pas très caractéristiques.

Le phosphate ammoniaco-ferreux, $\text{PO}^4\text{FeAzH}^4, 6\text{H}^2\text{O}$, ressemble au sel man-ganeux correspondant. Il convient aussi peu que l'oxalate pour une réaction microchimique, parce qu'il est assez difficile de réduire un sel ferrique à l'état de sel ferreux, lorsqu'on opère sur une petite goutte.

44. Chrome.

a. Précipitation à l'état de chromate d'argent CrO^4Ag^2 ou de dichromate d'argent $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Ag}^2$. Limite : $0,025\mu^{\text{sr}}$ de chrome.

b. Précipitation à l'état de chromate de plomb, CrO^4Pb . Limite : $0,02\mu^{\text{sr}}$ de chrome.

a. Voir, pour les propriétés des chromates d'argent, *Argent*, 7 b et fig. 9, p. 27. Quoiqu'elle soit d'une sensibilité un peu moindre que la suivante, la réaction par l'azotate d'argent mérite la préférence à cause de la tendance qu'a le dichromate d'argent de former, dans les solutions faiblement acides, de gros cristaux caractéristiques qu'on reconnaît aisément à côté des précipités du chlorure, du vanadate et d'autres composés argentiques peu solubles. Les chromates d'argent se dissolvent facilement dans l'ammoniaque, moins bien dans l'acide azotique.

Lorsqu'on a affaire à des solutions très diluées d'un chromate, il convient d'ajouter, avant le nitrate d'argent, un sulfate soluble, ou mieux encore de l'acide sulfurique. En effet, l'acide sulfurique ou les sulfates solubles traités par l'azotate d'argent fournissent, en solution un peu concentrée, au bout de quelques instants, de gros cristaux orthorhombiques incolores, très réfringents, lamelles rhombiques, octaèdres, prismes, de sulfate d'argent SO^4Ag^2 ; cette réaction n'est pas assez sensible par elle-même pour être appliquée à la recherche microchimique soit de l'argent, soit de l'acide sulfurique. Mais, s'il y a dans la liqueur un peu d'acide chromique avec l'acide sulfurique, la précipitation est beaucoup facilitée et les cristaux du sulfate d'argent sont colorés en

(1) Haushofer, *loc. cit.*, p. 49.

orangé ou rouge feu, par suite du mélange de chromate d'argent isomorphe qu'ils renferment.

b. Voir, pour le chromate de plomb, *Plomb*, 22 d, et fig. 31, p. 52. En liqueur neutre, il est très difficile d'obtenir des cristaux, on n'obtient qu'un précipité pulvérulent paraissant noir à la lumière transmise. Mais cette difficulté a été, comme on l'a exposé, tournée par M. L. Bourgeois; pour faire cristalliser le chromate de plomb, il suffit de le précipiter à chaud dans une goutte d'essai fortement acidulée par l'acide azotique.

Nous avons supposé le chrome à l'état de chromates solubles ou d'acide chromique. Si l'on avait affaire à des sels chromiques, on les transformerait aisément en chromates par l'addition d'eau oxygénée à leur solution ammoniacale. L'oxydation par voie de fusion avec le nitre et le carbonate de sodium est moins commode mais plus sûre; de plus, elle s'applique directement à des minéraux chromifères, tels que la chromite. Cependant, en opérant ainsi, on n'atteindra point la sensibilité indiquée ci-dessus; j'ai trouvé pour la limite, comme moyenne de trois expériences, une quantité de $5,6 \mu\text{gr}$ de chrome.

45. Vanadium.

a. Précipitation à l'état de *métavanadate d'ammonium*, VO^3AzII^4 . Limite : $0,3 \mu\text{gr}$ de vanadium.

b. Précipitation à l'état de *pyrovanadate d'argent*, $\text{V}^2\text{O}^7\text{Ag}^4$. Limite : $0,07 \mu\text{gr}$ de vanadium.

c. Précipitation par un sel thalléux. Limite : $0,1 \mu\text{gr}$ de vanadium.

a. Un excès de chlorure d'ammonium précipite, dans les solutions alcalines de l'acide vanadique, de petits cristaux lenticulaires de métavanadate d'ammonium presque insolubles dans une solution saturée de sel ammoniac (1). Les cristaux mesurent $12-20 \mu$; ils offrent une biréfringence considérable avec des extinctions suivant leur allongement (fig. 52).

b. Les solutions incolores des métavanadates se colorent en jaune par l'addition des acides; l'azotate d'argent produit, dans ces liquides acidulés, un précipité jaune pulvérulent accompagné de bâtonnets très exigus. Si l'on chauffe avec de l'acide azotique, ou même avec de l'acide acétique étendu, le précipité se dissout; il se forme de nouveau par l'addition subséquente d'acétate de sodium, et, si l'on répète cette opération, on peut obtenir le sel cristallisé. Mais le meilleur moyen et le plus simple pour y arriver consiste à faire la précipitation à chaud dans une liqueur fortement acidulée par l'acide acétique. On obtient alors le vanadate d'argent sous la forme de bâtonnets



Fig. 52. — Métavanadate d'ammonium (130 diam.).

(1) Streng, *Anleit. z. Bestimm. d. Miner.*, p. 89.

orangés de 10μ , et de faisceaux ou d'étoiles dont la longueur atteint 20μ (fig. 53); ces cristaux sont faciles à distinguer du chromate d'argent qui est, du reste, beaucoup moins soluble dans les acides.



Fig. 53. — Pyrovanadate d'argent (130 diam.).

c. Le tétravanadate de potassium $K^2O \cdot 2V^2O_5 \cdot 4H^2O$ et le pyrovanadate thalleux $V^2O_5 \cdot 2H^2O$, cristallisant en rhombes jaunes (1), se distinguent trop peu des chromates correspondants (angle du dichromate, 62° ; angle du pyrovanadate, 66°). La même remarque s'applique à la précipitation au moyen d'acétate de lithium, des solutions de vanadates jaunies par l'addition d'acide acétique. Il vaut mieux précipiter une solution incolore de métavanadate par un sel thalleux en présence d'une petite quantité de chlorure alcalin. Le précipité pulvérulent ayant été dissous sous l'action de la chaleur, on verra se produire, par refroidissement, de petits cristaux incolores du système orthorhombique, bâtonnets et hexagones bien définis, facilement solubles dans l'acide azotique étendu. La solution acide étant additionnée à chaud d'un excès d'ammoniaque, dépose lentement des rosettes hexagonales, en forme de bouton, d'une couleur ambrée pâle. Ces cristaux rappellent ceux du ferrocyanure didymo-potassique (voir 17 d et fig. 19, p. 41); leur diamètre est de $20-30\mu$; ils sont sans doute constitués par un chlorovanadate thalleux.

46. Niobium.

Précipitation à l'état de *niobate de sodium*, $NbO^3Na \cdot 3H^2O$. Limite : $0,6\mu^{gr}$ de niobium.

Le niobate de sodium se présente souvent sous l'aspect de baguettes incolores



Fig. 54. — Niobate de sodium. Les grands cristaux hexagonaux n'apparaissent que d'une façon transitoire, et seulement en présence d'un excès de soude caustique (130 diam.).

d'environ 30μ , fréquemment réunies en agrégats étoilés, ressemblant aux cristaux du tantalate correspondant (fig. 54). On l'obtient en fondant, à une température élevée, des minéraux niobifères avec du carbonate de sodium, plus facilement encore par fusion avec de la soude caustique. L'acide niobique qu'on extrait de ces minéraux par voie de fusion avec le sulfate monopotassique, après épuisement de la masse fondue par l'eau chaude, donne le même sel, quand on le chauffe avec de la lessive de soude, mais ordinairement celui-ci est souillé d'un peu de tantalate, quelquefois aussi de tungstate ou de stannate. Il se dissout dans 200 p. d'eau froide et 75 p. d'eau bouillante; il est très soluble dans une liqueur contenant du fluorure d'ammonium et de l'acide chlorhydrique; cette solution n'est pas précipitée par les sels de potassium, ce qui est un caractère distinctif d'avec le

(1) Haushofer, *loc. cit.*, p. 134-135.

tantale. Dans les solutions soit aqueuses, soit fluorhydriques, la soude caustique précipite le niobate $\text{NbO}^3\text{Na} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ décrit ci-dessus. On peut encore obtenir des cristaux bien définis en partant des solutions du sel dans l'eau chaude quand on emploie un excès de soude caustique. En l'absence d'alcalis libres, la solution donne par le refroidissement de petites aiguilles et des grumeaux de niobates acides de sodium.

La teinture de noix de galle colore en rouge orangé l'acide niobique hydraté en présence de l'acide chlorhydrique. Cette réaction a peu de valeur pour l'observation au microscope; elle n'est, du reste, d'aucune utilité quand il s'agit de déceler le niobium en présence du tantale.

47. Tantale.

a. Précipitation à l'état de *fluotantalate de potassium*, $\text{TaFl}^5 \cdot 2\text{KFl}$. Limite : $6\mu^{\text{sr}}$ de tantale.

b. Précipitation à l'état de *tantalate de sodium*, $4\text{Na}^2\text{O} \cdot 3\text{Ta}^2\text{O}^3 \cdot 25\text{H}^2\text{O}$. Limite : $4,2\mu^{\text{sr}}$ de tantale.

a. Les solutions de l'acide tantalique dans l'acide fluorhydrique ou dans un mélange d'acide chlorhydrique et de fluorure d'ammonium donnent, avec les solutions de sels de potassium, un précipité du sel TaFl^7K^2 , peu soluble et cristallisé en prismes ténués, tandis que le *fluoxyniobate de potassium*, $\text{NbOFl}^5\text{K}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$, qui s'engendre dans les mêmes circonstances, et qui n'exige que 13 p. d'eau pour se dissoudre, reste dans le liquide. Le fluotantalate de potassium se présente sous l'aspect de baguettes d'une longueur considérable, 50-200 μ (fig. 53). Il se dissout à la température ordinaire dans 100 p. d'eau; malgré cette faible solubilité, il se sépare très lentement, et la précipitation n'est complète qu'au bout de 10 minutes. La différence de solubilité du fluotantalate et du fluoxyniobate devient beaucoup plus grande, lorsqu'on substitue au chlorure de potassium celui de césium; il y a lieu seulement de regretter que, eu égard à ce fait, les bâtonnets du sel TaFl^7Cs^2 soient si petits; ils atteignent à peine une longueur de 1,5 μ .



Fig. 53. — Fluotantalate de potassium (130 d.).

b. Les solutions de l'acide tantalique dans un excès de soude caustique déposent, par refroidissement et par évaporation, des lamelles et des rosettes du sel $\text{Ta}^2\text{O}^{19}\text{Na}^8 \cdot 25\text{H}^2\text{O}$, atteignant une longueur de 30-50 μ . Ces cristaux ressemblent, comme forme et comme grosseur, à ceux du fluosilicate de sodium (fig. 6), mais ils sont parfaitement incolores. Le tantalate de sodium se dissout dans 162 p. d'eau chaude et 490 p. d'eau froide; il se sépare de cette dernière solution et même d'une solution dans la potasse caustique par l'addition de soude caustique, en vertu de ce fait qu'il est presque insoluble dans ce dernier alcali. Des liqueurs ne contenant que peu d'alcali libre cristallisent encore plus mal que des solutions semblables de niobate de sodium, mais un grand excès de

soude caustique n'a pas d'influence favorable sur la régularité de la cristallisation. En outre des hexagones, on voit paraître, surtout au début de la cristallisation, des baguettes et des aiguilles qu'on peut à peine distinguer des cristaux du niobate. Aussi, la réaction a, bien qu'elle soit moins sensible et qu'elle exige plus de temps, mérite-t-elle la préférence. Enfin, il est à remarquer que les cristaux du fluotantalate de potassium sont déjà attaqués à la température ordinaire par la lessive de soude. Si l'on élève la température, on amène une transformation complète du sel en question, et, pendant le refroidissement, on voit se déposer des cristaux de tantalate de sodium.

48. Bismuth.

- a. Précipitation par l'oxalate monopotassique. Limite : $0,3\mu^{\text{sr}}$ de bismuth.
- b. Précipitation par l'iodure de potassium et le chlorure de rubidium. Limite : $0,13\mu^{\text{sr}}$ de bismuth.
- c. Précipitation par le sulfate monopotassique. Limite : $0,3\mu^{\text{sr}}$ de bismuth.
- d. Précipitation du chlorure ou de l'iodure par l'eau. Limite : $0,4\mu^{\text{sr}}$ de bismuth.

a. L'acide oxalique fait naître dans les solutions des sels de bismuth un précipité blanc pesant et pulvérulent d'oxalate de bismuth (C^2O^3)³Bi³, 15H²O; en



Fig. 56. — Oxalate bismuthico-potassique (300 diam.).

présence d'un excès d'acide oxalique, ce précipité prend l'aspect cristallin et donne des bâtonnets, des rhombes et des aiguilles. La précipitation s'accomplit plus vite et plus complètement par le bioxalate de potassium; si l'on élève la température de la solution acide, le précipité se redissout en partie et, pendant le refroidissement, un oxalate bismuthico-potassique cristallise sous la forme d'octaèdres quadratiques fortement réfringents, atteignant une longueur de $6-15\mu$ (fig. 56); on pourrait aisément les confondre avec des cristaux d'oxalate de calcium. Cette réaction donne encore un

bon résultat avec de l'azotate de bismuth dilué au 1/1000^e.

- b. Les sels de bismuth, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, donnent avec le chlorure de rubidium des lamelles hexagonales appartenant probablement au système rhombique, d'un diamètre de $200-300\mu$, formées par un chlorure double de rubidium et de bismuth, BiCl³.2RbCl, 2,5H²O; elles sont très minces et cependant bien définies, et possèdent un pouvoir polarisant considérable. En présence des sels stanniques, le bismuth se précipite après l'étain et fournit alors des hexagones allongés. Pour les solutions qui contiennent plus de 0,2 p. 100 d'azotate de bismuth, l'emploi du chlorure de rubidium suffit; pour des liqueurs encore plus diluées, il convient de lui substituer le chlorure de césium, qui pro-



Fig. 57. — Chlorure double de bismuth et de césium (130 diam.).

duit, dans les solutions de bismuth pas trop étendues, un précipité cristallin semblable au précédent (fig. 57).

précipité cristallin semblable au précédent (fig. 57).

Cette réaction, qui se joint très commodément à la recherche de l'étain, devient surtout très belle lorsqu'à la solution du chlorure bismuthique on ajoute un peu d'iodure de potassium. L'iodure réagit plus lentement que le chlorure, mais, malgré cela, d'une manière sûre et caractéristique. La goutte d'essai, à mesure qu'elle se dessèche, donne des baguettes, des rhombes et des hexagones couleur de minium ou rouge sang, du sel double $\text{BiI}^3 \cdot 2\text{RbI} \cdot 2,5\text{H}^2\text{O}$; ces cristaux ne sont pas tout à fait aussi gros que les chlorures doubles correspondants.

c. Voir la réaction donnée pour le *Potassium*, 1 c, p. 20 (fig. 58). Elle ne s'applique qu'aux solutions qui contiennent au moins 0,2 p. 100 d'azotate de bismuth, mais elle est plus nette que celle qui vient d'être décrite en a.

d. La précipitation de l'azotate de bismuth par l'eau, recommandée par M. Haushofer (1) comme réaction microchimique, ne me semble pas recommandable; elle met souvent la patience à l'épreuve et fournit des cristaux confus. La même remarque s'applique à la précipitation par l'acide arsénique, recommandée aussi par M. Haushofer. Il est bien préférable de précipiter par l'eau le chlorure de bismuth, ce qui est encore possible en présence d'un excès assez considérable d'acide chlorhydrique. Mais la réaction la plus saillante est fournie par l'iodure. Les iodures de potassium ou de sodium produisent, dans une solution d'un sel de bismuth, un trouble couleur d'encre. Si l'on chauffe avec un léger excès de réactif, on voit se former un précipité rouge brun au sein d'une solution jaune foncé; cette dernière est précipitée en rouge foncé par l'addition d'une petite quantité d'acétate de plomb. Ce dépôt rouge ne se forme dans les solutions diluées qu'après qu'elles ont été étendues d'eau; si la dilution est poussée très loin, on ne le voit paraître qu'après évaporation. Dans une solution dans l'acide chlorhydrique, l'eau précipite l'iodure de bismuth, BiI^3 , avec une couleur brun noirâtre qui devient rouge brunâtre par l'action de la chaleur, rouge foncé en présence de l'antimoine et rouge orangé en présence de l'étain.



Fig. 58. — Sulfate double de bismuth et de potassium (130 diam.).

49. Antimoine.

a. Précipitation du chlorure par le chlorure de césium. Limite : 0,16 μ^{sr} d'antimoine.

Précipitation de l'iodure par le chlorure de césium. Limite : 0,08 μ^{sr} d'antimoine.

b. Précipitation par l'acide oxalique. Limite : 1 μ^{sr} d'antimoine.

c. Précipitation à l'état de tartrate double de baryum et d'antimonyle, $(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6 \cdot \text{SbO})^2\text{Ba} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Limite : 1 μ^{sr} d'antimoine.

d. Précipitation à l'état de pyroantimoniate acide de sodium, $\text{Sb}^3\text{O}^7\text{Na}^2\text{H}^2\text{O}$. Limite : 0,5 μ^{sr} d'antimoine.

(1) Haushofer, *loc. cit.*, p. 138.

a. On opère de la même manière que pour la recherche du bismuth, suivant la réaction décrite en 48 b. Si l'antimoine est accompagné de bismuth en quantité sensible, ce métal se sépare avant l'antimoine. Les

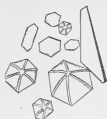


Fig. 59. — Chlorure double d'antimoine et de césium (130 diam.).

cristaux du *chlorantimonite alcalin*, $\text{SbCl}^3 \cdot 2\text{MCl} \cdot 2,5\text{H}^2\text{O}$, atteignent une longueur de 300μ si l'on emploie le chlorure de rubidium, et de 80μ si l'on se sert du chlorure de césium. Ce sont de minces lamelles hexagonales à bords moins accentués que celles décrites en 48 b (fig. 59). Si l'on emploie l'iodure de potassium en même temps que le chlorure de césium, la sensibilité s'élève au double et l'on obtient des lamelles d'une couleur orangée très vive. Comme les iodures doubles d'antimoine ne se déposent qu'après ceux de bismuth d'une solution dans l'acide chlorhydrique étendu, on n'obtient pas de cristaux mixtes,

et la différence des colorations est très saillante.

b. L'acide oxalique ou l'oxalate monopotassique transforme l'hydrate antimonieux et le chlorure d'antimonyle en un *oxalate basique d'antimoine* $\text{C}^2\text{O}^3\text{SbOH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, qui se présente sous l'aspect de cristaux filiformes très ténus, réunis en faisceaux et en pinceaux. L'oxalate se dissout dans l'acide chlorhydrique; l'eau le précipite de cette solution sans qu'il ait subi la moindre altération. La réaction n'est pas très sensible, mais elle est très commode et très rapide. Elle est caractéristique, si l'on n'a affaire qu'à de l'antimoine; mais si la liqueur contient en même temps des sels d'étain, de plomb ou de bismuth, elle peut être masquée.

c. L'hydrate antimonieux et le chlorure d'antimonyle se dissolvent dans une solution chaude de tartrate de baryum; pendant le refroidissement, la liqueur dépose des lamelles cristallines du tartrate double décrit en 19 d (p. 44 et fig. 22). L'oxalate d'antimonyle fournit une réaction semblable. Ces réactions sont, toutes les deux, plus lentes et en même temps moins sûres et moins sensibles que la



Fig. 60. — Pyroantimoniate de sodium. Les gros cristaux, en bas, formés très lentement (130 diam.).

réaction a. Si, du reste, on veut prendre la peine de séparer auparavant l'antimoine à l'état de sulfure, comme le prescrit M. Streng, la recherche de l'antimoine peut se faire sans réserve et la réaction peut être regardée comme caractéristique.

d. On ne connaît jusqu'ici aucune autre réaction pour constater la présence de l'acide antimonique. On fond au rouge vif la substance à essayer avec cinq fois son volume de nitre jusqu'à ce que la moitié de ce sel se soit volatilisé; on lave à l'eau froide pour enlever les sels très solubles, puis on traite par l'eau chaude de façon à dissoudre le résidu aussi complètement que possible, et l'on ajoute un granule de chlorure de sodium à la liqueur filtrée. La plupart

des cristaux formés ont l'aspect de lentilles et une longueur de $20\text{-}50\mu$; souvent, ils se croisent trois par trois, suivant trois directions rectangulaires (fig. 60). A côté

de ces individus, on remarque des baguettes qu'on pourrait prendre pour des cristaux de niobate de sodium. En l'absence de niobium, cette réaction est décisive. Lors de la recherche de l'antimoine dans les alliages, il faut employer souvent un très grand excès de salpêtre pour faire entrer la masse en fusion complète. Alors, la solution étant encombrée par les sels étrangers, on peut accélérer la cristallisation de l'antimoniate par une gouttelette d'alcool.

50 et 51. Arsenic.

50. Acide arsénieux.

Précipitation par l'acide azotique d'une solution alcaline. Limite : $0,2\mu^{\text{sr}}$ d'anhydride arsénieux, soit $0,1\frac{1}{2}\mu^{\text{sr}}$ d'arsenic.

L'évaporation de solutions ammoniacales ne donne pas de cristaux caractéristiques; on n'obtient pas davantage de bons résultats par la sublimation, non plus que par le refroidissement ou l'évaporation d'une solution dans l'acide chlorhydrique. Par contre, on obtient une quantité de petits octaèdres réguliers, nettement terminés, d'anhydride arsénieux, As_2O_3 , quand on sursature par l'acide azotique une solution d'acide arsénieux dans le moins possible de potasse caustique et qu'on évapore à une douce chaleur. La plupart des cristaux et parmi ceux-ci, les plus gros, naissent aux bords de la goutte; ils se colorent en jaune par l'acide sulfhydrique sans perdre leur limpidité.

Les arsénites de calcium, de magnésium ou de cuivre n'ont aucune valeur au point de vue des réactions microchimiques; il en est autrement de l'arsénite d'argent (1). On obtient ce composé sous la forme de rhombes et d'aiguilles pointues d'un jaune de soufre, si l'on ajoute *très peu* d'ammoniaque aux solutions mélangées d'acide arsénieux et d'azotate d'argent. La longueur des cristaux s'élève jusqu'à 30μ . Le précipité cristallin est soluble dans le moindre excès soit d'acide azotique, soit d'ammoniaque.

51. Acide arsénique.

a. Précipitation à l'état d'arséniate ammoniaco-calcique, $\text{AsO}_4\text{CaAzH}_4$, H_2O . Limite : $0,035\mu^{\text{sr}}$ d'arsenic.

b. Précipitation à l'état d'arséniomolybdate d'ammonium, $\text{AsO}_4(\text{AzH}_4)_3$, 12MoO_3 , H_2O . Limite : $0,22\mu^{\text{sr}}$ d'arsenic.

a. L'oxydation de l'acide arsénieux, des arséniures, etc., se fait le mieux au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium; il suffit de chauffer doucement. On doit éviter un grand excès d'acide chlorhydrique, quand on veut précipiter l'acide arsénique à l'état de sel ammoniaco-calcique, parce que le

(1) La composition de ce sel n'est pas établie avec certitude; il est sans doute constitué par l'arsénite triargentique AsO_3Ag_3 , peut-être par le pyro-arsénite $\text{As}_2\text{O}_3\text{Ag}_4$.

chlorure d'ammonium dissout ce dernier sel (cette précaution est inutile dans le cas où l'on veut précipiter à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien). On sursature par l'ammoniaque, on chauffe doucement et l'on ajoute un peu de chlorure ou d'acétate de calcium. La précipitation marche plus vite que celle de l'arséniate ammoniaco-magnésien. Les cristaux de l'arséniate ammoniaco-calcique se présentent sous le même aspect hémimorphe du système rhombique que le phosphate et l'arséniate ammoniaco-magnésiens; seulement, ils sont plus gros et plus allongés; une solution très diluée dépose, comme forme prédominante, des bâtonnets de 15μ , dans lesquels l'hémiédrie est à peine indiquée (fig. 61).



Fig. 61. — Arseniite ammoniaco-calcique (130 diam.).

C'est un fait bien connu que les arsénites, lorsqu'on les traite à la façon des phosphates par la mixture magnésienne, fournissent un précipité

d'arsénite ammoniaco-magnésien, $\text{AsO}^3\text{MgAzH}^4, 6\text{H}^2\text{O}$, qui offre les mêmes formes cristallines et les mêmes propriétés que le phosphate correspondant (Voy. plus bas *Phosphore*, 32 a, et fig. 10, p. 28). Cette réaction est aussi sensible que la précédente. Mais la précipitation de l'acide arsénique à l'état de sel ammoniaco-calcique présente sur celle-ci le grand avantage que les phosphates traités de même ne fournissent rien de semblable, en sorte qu'on ne sera pas induit à confondre l'arsenic avec le phosphore, comme cela arrive pour la réaction avec les sels de magnésium. Le point faible consiste dans la solubilité du sel ammoniaco-calcique dans les solutions de sel ammoniac.

b. La précipitation de l'arséniomolybdate d'ammonium ne commence à la température ordinaire qu'après un laps de temps considérable et marche très lentement (elle donne, du reste, un produit semblable comme forme au phosphomolybdate, voir plus bas 52 b). Au besoin, on pourrait fonder sur ce fait une méthode pour distinguer l'arsenic d'avec le phosphore; cependant la réaction a, qui est en outre beaucoup plus sensible, est sans aucun doute préférable à la formation de l'arséniomolybdate d'ammonium; en effet, celle-ci offre encore le désavantage qu'on peut confondre l'arsenic avec le vanadium et le bismuth, qui donnent, dans les mêmes conditions, des précipités de forme et de couleur semblables. Enfin, quand la solution contient beaucoup de chlorure d'ammonium, on court de plus le risque de voir se former des cristaux de silicomolybdate d'ammonium (voir les articles *Silicium* et *Rubidium*).

52. Phosphore.

a. Précipitation à l'état de *phosphate ammoniaco-magnésien*, $\text{PO}^3\text{MgAzH}^4, 6\text{H}^2\text{O}$. Limite : $0,008\mu^{\text{sr}}$ de phosphore.

b. Précipitation à l'état de *phosphomolybdate d'ammonium*, $\text{PO}^3(\text{AzH}^4)^3, 12\text{MoO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$. Limite : $0,015\mu^{\text{sr}}$ de phosphore.

a. La réaction (1) se prête surtout à la recherche des phosphates insolubles

(1) Behrens, *loc. cit.*, p. 33. *Ann. de l'Ec. pol. de Delft*, t. 1, p. 201.

qu'on doit décomposer par voie de fusion avec un carbonate alcalin pour obtenir un phosphate soluble. A côté d'une goutte de l'extrait aqueux, on en met une autre contenant du sulfate de magnésium et du chlorure d'ammonium; on chauffe le porte-objet et l'on met les deux gouttes au contact l'une de l'autre en ajoutant une goutte d'eau, ou, en l'absence d'alcali fixe, une goutte d'ammoniaque (voir du reste, *Magnésium*, réaction 8 a, fig. 10, p. 28).

b. Cette réaction est très commode (1) quand on a affaire à des solutions acides qui déposeraient des phosphates insolubles par addition d'ammoniaque; elle a surtout une grande valeur pour l'examen des roches taillées en lames minces. On prépare le réactif en versant une solution de molybdate d'ammonium dans de l'acide azotique étendu, doucement chauffé. Il est rigoureusement nécessaire que la liqueur ne dépose pas de grains cristallins jaunes par évaporation spontanée (2). La précipitation du phosphomolybdate d'ammonium s'accomplit déjà à la température ordinaire, mais elle est accélérée par l'action de la chaleur; seulement on court alors le risque d'obtenir, en outre, du silicomolybdate. Les cristaux du phosphomolybdate d'ammonium ont d'ailleurs le même aspect que ceux du phosphomolybdate de potassium (voir du reste *Potassium*, réaction 1 b, fig. 4).

Sur les plaques de roches contenant de l'apatite ou de la phosphorite, le mélange de molybdate d'ammonium et d'acide azotique donne une bonne réaction locale, pourvu qu'on applique une mince couche du réactif. On emploie celui-ci en solution concentrée et surtout très acide, afin d'obtenir une réaction prompte et énergique, sans qu'il soit nécessaire de chauffer; en effet, l'application de la chaleur entraverait la localisation de la réaction et l'on pourrait aussi se tromper par suite de la formation de silicomolybdate. A la température de l'ébullition, le feldspath orthose lui-même est attaqué très légèrement par les acides azotique et chlorhydrique.

53. Azote.

a. Recherche des azotites au moyen de l'iodure de potassium et de l'amidon. Limite : $0,25 \mu^{\text{sr}}$ d'acide azotique.

b. Précipitation de l'ammoniaque au moyen de l'acide chloroplatinique. Limite : $0,1 \mu^{\text{sr}}$ d'ammoniaque.

c. Recherche des cyanures au moyen des sels de fer. Limite : $0,07 \mu^{\text{sr}}$ de cyanogène.

Pour la recherche directe de l'acide azotique, voir aussi plus loin 63 et fig. 67.

a. La formation des azotites par réduction des azotates peut s'effectuer par voie humide au moyen du magnésium, et l'on peut exécuter cette opération sur le porte-objet. On chauffe la solution neutre d'azotate de potassium ou de sodium pendant quelques minutes avec un peu de magnésium en poudre, en remplaçant de temps en temps l'eau évaporée. Mais la réduction par la voie

(1) Behrens, *loc. cit.*, p. 33. *Ann. de l'Ec. pol. de Delft*, t. 1, p. 201.

(2) A une température plus élevée, il pourrait se former un peu de silicomolybdate.

sèche est beaucoup plus prompte et énergique : à cet effet, on emploie un fil de nickel qu'on a couvert de plomb en le plongeant d'abord dans du chlorure ammoniac-zincique, puis dans le métal fondu. On courbe en crochet le bout plombé et on y fond l'azotate jusqu'à ce que le plomb se soit couvert d'une pellicule jaune; la chaleur du rouge sombre est la température qui convient pour cette opération. On reprend la masse fondue par un peu d'eau, on ajoute un léger excès d'acide sulfurique, un peu d'iodure de potassium et quelques grains d'amidon (voir du reste *Iode*, réaction 62 f). En présence du fer et du manganèse, il faut opérer avec beaucoup de précautions; en pareil cas, il est même préférable d'appliquer la réaction b.

b. Si l'on désire éviter la distillation de l'ammoniaque, on peut se servir de la réaction bien connue du chlorure mercurique vis-à-vis des sels ammoniacaux en présence de la potasse caustique; ou bien on peut encore intervertir la réaction donnée pour la recherche du magnésium ou du phosphore. Le *chloramidure mercurique* HgCl^2 , $\text{Hg}(\text{AzH}^2)^2$, se précipite sous la forme d'une poudre blanche, aussi la réaction, bien qu'indiquant encore $0,05\mu^{\text{sr}}$ d'ammoniaque, n'est pas facile à observer; il en est de même du précipité jaune floconneux produit par le réactif de Nessler.

Par contre, la précipitation à l'état de *phosphate ammoniac-magnésien*, exécutée de la manière suivante, constitue une réaction sûre et frappante pour reconnaître les sels d'ammonium (1) : on ajoute à la goutte d'essai un peu de sulfate de magnésium et l'on met à côté de celle-ci une autre goutte contenant du phosphate et du bicarbonate de sodium, on chauffe doucement et l'on fait confluier les deux gouttes. Dans le cas où la substance renferme des sels de calcium, il faut remplacer le sulfate de magnésium par le chlorure ou l'acétate et le carbonate monosodique par la soude caustique, mais alors il est très difficile d'empêcher la formation de flocons de magnésie hydratée; la limite est de $0,05\mu^{\text{sr}}$ d'ammoniaque.

Si l'on a recueilli l'ammoniaque par distillation, tous les réactifs pour la recherche des sels de potassium peuvent servir à déceler les sels ammoniacaux, à l'exception de l'acide fluosilicique. A cause de sa prompte façon d'agir et de la netteté de la réaction, l'acide chloroplatinique mérite la préférence, quoique ce réactif soit encore surpassé en sensibilité par le sulfate de bismuth (voir *Potassium*, 1 a et c, p. 20). Les cristaux du *chloroplatinate d'ammonium*, $\text{PtCl}^4 \cdot 2\text{AzH}^2\text{Cl}$, ressemblent en tous points à ceux du chloroplatinate de potassium (fig. 3). — Afin d'éviter les projections du liquide pendant la distillation avec la soude caustique, on met un tampon d'amianté dans la capsule de platine; pour absorber les vapeurs, on se sert d'un couvre-objet portant à sa face inférieure une goutte d'acide sulfurique étendu et refroidi sur sa face supérieure par une goutte d'eau froide.

Si l'azote se trouve dans la substance à l'état d'azotate, on peut, en modifiant légèrement cette méthode, faire passer l'azote à l'état d'ammoniaque : à cet effet, on distille la matière à essayer avec de la soude caustique et du zinc en poudre, et l'on obtient de cette manière une réaction aussi sensible que celle qui se base sur la formation d'un azotite.

(1) Behrens, *loc. cit.*, p. 29. *Ann. de l'Éc. pol. de Delft*, t. I, p. 198.

c. La plupart des cyanures sont décomposés sous l'action de la potasse caustique; en ce cas, il suffit de chauffer le liquide fortement alcalin avec une petite quantité d'un mélange de chlorures ferreux et ferrique en veillant à ce que la liqueur conserve sa réaction fortement alcaline. On ajoute ensuite, sans trop remuer, de l'acide chlorhydrique étendu; à mesure que se dissout l'hydrate ferrique, on voit apparaître les flocons de *bleu de Prusse*. Le cyanure mercurique exige, pour sa réduction, après l'addition de potasse caustique, l'introduction d'une lame de fer poli; la présence de platine accélère cette réduction.

54. Soufre.

a. Précipitation à l'état de *sulfate de calcium*, SO^4Ca , $2\text{H}^2\text{O}$. Limite : $0,2\mu^{\text{sr}}$ de soufre.

b. Précipitation à l'état d'*alun de césium*, $\text{SO}^4\text{Cs}^2 \cdot (\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$, $24\text{H}^2\text{O}$. Limite : $0,12\mu^{\text{sr}}$ de soufre.

c. Précipitation à l'état de *sulfate de plomb*, SO^4Pb . Limite : $0,006\mu^{\text{sr}}$ de soufre.

a. Les sulfures doivent être fondus avec du carbonate de sodium et du nitre; les sulfates insolubles exigent une décomposition par voie de fusion avec du carbonate de sodium. On épuise par l'eau la masse fondue, on ajoute un léger excès d'acide acétique et l'on emploie comme réactif soit le chlorure, soit l'acétate de calcium (voir du reste *Calcium*, réaction 21 a). La limite pour une réaction instantanée correspond à une solution de sulfate de sodium diluée au $1/400^{\circ}$; si les liqueurs étaient encore plus étendues, de grandes quantités de sels alcalins nuiraient à la sûreté de la réaction.

b. La recherche de l'acide sulfurique au moyen des chlorures de césium et d'aluminium est plus longue que la méthode décrite en a, mais, par contre, elle fournit des cristaux plus gros et présente une sensibilité plus grande. Comme pour celle-ci, du reste, la limite d'une réaction instantanée correspond à une solution de sulfate de sodium diluée au $1/400^{\circ}$; mais c'est surtout dans les solutions très étendues et chargées de sels alcalins que se fait sentir la supériorité de cette réaction. Celle-ci ne résulte pas seulement de la faible solubilité de l'alun de césium et de sa tendance marquée à la cristallisation, mais aussi de la grosseur et de la forme caractéristique des cristaux (voir du reste *Aluminium*, 42 a et fig. 49, p. 70).

c. La limite de la réaction instantanée de l'acide sulfurique sur les sels de plomb correspond à une dilution au $1/40\,000^{\circ}$ pour le sulfate de sodium (voir du reste, pour cette réaction, *Plomb*, 22 c et fig. 30). La réaction est un peu lente et exige une observation minutieuse; malgré cela, elle est d'une application étendue à cause de sa grande sensibilité et de la possibilité d'opérer dans des solutions très acides.

55. Sélénium.

a. Réduction de l'acide sélénieux par le magnésium. Limite : $0,4\mu^{\text{sr}}$ de sélénium.

b. Précipitation par l'iodure de potassium. Limite : $4\mu^{\text{sr}}$ de sélénium.

a. La réduction de l'acide sélénieux au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfureux, méthode préconisée par M. Streng (1), exige plusieurs heures et conduit à diluer très fortement les liqueurs; aussi indique-t-il, comme limite de la réaction, $0,02\text{ m}^{\text{sr}}$ ou $20\mu^{\text{sr}}$ de sélénium. Si l'on emploie comme agent réducteur le zinc ou mieux encore le magnésium dans des solutions contenant de l'acide acétique ou un peu d'acide chlorhydrique libre, la sensibilité se trouve au moins centuplée. Le sélénium se dépose en couches compactes sur le magnésium; au bout de quelques minutes, lorsque, sous l'action d'une douce chaleur, la coloration n'augmente plus à la lumière réfléchie, si l'on dissout le magnésium à l'aide de l'acide chlorhydrique, il reste des moules de copeaux métalliques, de couleur rouge, cohérents et transparents, pourvu toutefois que la teneur en sélénium soit au moins de $0,05\text{ p. }100$. Si cette teneur n'est que de $0,02\text{ p. }100$, on obtient des flocons rouges.

J'ai essayé en vain de sublimer ce précipité; la quantité considérable de sels de magnésium exerçait évidemment une influence nuisible sur le succès de l'opération. De même, mes expériences ayant pour but d'obtenir du sélénium sublimé en chauffant des sélénites ou des séléniates avec du chlorure d'ammonium, en vue de fonder sur cette opération une réaction microchimique, n'ont pas réussi. Par contre, on peut très bien, quand la quantité de sélénium est assez considérable ($20\mu^{\text{sr}}$), obtenir cet élément à l'état de couche rouge, en sublimant le sélénium ou la boue des chambres de plomb en présence d'une quantité restreinte d'air. On exécute la sublimation sur une lame de platine; un couvre-objet, qui n'a pas besoin d'être refroidi, sert à condenser le sélénium; on le fait reposer sur un petit triangle en fil métallique fin, ou un fil de verre qu'on a courbé à la lampe.

b. L'iodure de potassium précipite les solutions de l'acide sélénieux en formant une poudre d'un rouge vif qui est du *tétraiodure de sélénium*, SeI_4 ; dans les solutions des séléniates, la réaction ne s'accomplit qu'après qu'on a chauffé avec de l'acide chlorhydrique. Cet iodure se sublime plus facilement que le sélénium, et le produit ne se distingue pas de celui-ci au point de vue de la couleur. Avec un excès d'iodure de potassium ou de sodium, il se forme des cristaux en forme de bâtonnets, et des lamelles rouge orangé ou rouge sang d'un iodure double, qu'on pourrait confondre avec l'iodure d'antimoine; ces cristaux se décomposent par l'eau avec séparation de tétraiodure de sélénium.

La mixture magnésienne produit, dans les solutions d'acide sélénieux, un précipité cristallin, incolore, en grains très fins. (Limite : $10\mu^{\text{sr}}$ de sélénium.)

(1) *Neues Jahrb. f. Min.*, 1886, t. I, p. 51.

L'acide sélénique et les sélénates solubles réagissent sur les sels calciques, tout comme l'acide sulfurique. Les cristaux du *séléniate de calcium* SeO_3Ca , $2\text{H}_2\text{O}$, ne sont décomposés par l'acide chlorhydrique qu'après une évaporation réitérée avec ce réactif.

56. Tellure.

- a. Réduction par le magnésium. Limite : $6\mu^{\text{sr}}$ de tellure.
- b. Précipitation à l'état de *chlorotellurite de césium*, $\text{TeCl}_5 \cdot 2\text{CsCl}$. Limite : $0,3\mu^{\text{sr}}$ de tellure.
- c. Précipitation par l'iodure de potassium. Limite : $0,6\mu^{\text{sr}}$ de tellure.

a. La réduction de l'acide tellureux au moyen de l'acide sulfureux (1) offre les mêmes inconvénients que celle de l'acide sélénieux. Si l'on fait agir le zinc ou le magnésium sur les solutions de l'acide tellureux, on obtient des pellicules et des écailles minces de tellure qui montrent à la lumière transmise une couleur brun grisâtre intense. La présence du sélénium, même en quantité considérable, est masquée par celle du tellure, et elle ne peut non plus se reconnaître par une sublimation subséquentc. D'autre part, la présence du tellure est masquée par celle de l'arsenic.

b. Les solutions de l'acide tellureux dans l'acide chlorhydrique ne sont précipitées par les chlorures de potassium ou de rubidium que lorsqu'elles sont très concentrées. Le chlorure de césium donne une réaction beaucoup plus sensible et à peine entravée par un grand excès d'acide chlorhydrique. Les cristaux du chlorure double TeCl_5Cs_2 sont des octaèdres jaunes de $10\text{-}30\mu$ (fig.62); ils se distinguent du chloroplatinate de césium par leur grosseur, leur pouvoir réfringent moins considérable et leur décomposition au contact avec l'eau. On ne peut pas les faire recristalliser dans l'eau pure, mais bien dans l'acide chlorhydrique. Ils noircissent au contact de l'iodure de potassium, ce qui les distingue du sel stannique correspondant.



Fig. 62. — Chlorotellurite de césium (130 diam.).

c. Les solutions alcalines de l'acide tellureux ne subissent aucun changement par l'addition d'iodure de potassium; mais, si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution contenant un peu d'iodure, on la voit jaunir, et, par évaporation, il se forme sur les bords une bande brune douée de l'éclat métallique, dont la couleur passe au noir par la dessiccation. Si l'iodure de potassium est ajouté en quantité plus considérable, la liqueur prend une teinte brun jaunâtre et l'on voit se séparer quantité de rhombes, de grains hexagonaux et de bâtonnets mesurant $10\text{-}20\mu$; ces cristaux, noirs à la lumière transmise, paraissent rouge brun à la lumière incidente; ils sont sans doute constitués par le *tétraiodure de tellure*, TeI_4 . En présence du bismuth, cette réaction perd de sa valeur. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution contenant un séléniate et un

(1) Haushofer, *loc. cit.*, p. 124.

tellurate et en même temps de l'iodure de potassium, il se précipite d'abord du tétraiodure de tellure; plus tard, le tétraiodure de sélénium se sépare à mesure que l'on chauffe, sous la forme d'un anneau rouge. On peut déceler de petites quantités de sélénium en séchant et sublimant le précipité, parce que l'iodure de tellure exige pour se volatiliser une température plus élevée que l'iodure de sélénium.

57. Molybdène.

a. Précipitation à l'état de *phosphomolybdates alcalins*, $\text{PO}^4\text{M}^{3.12}\text{MoO}_3.2\text{H}_2\text{O}$. Limite : $0,1\mu^{\text{sr}}$ de molybdène.

b. Précipitation à l'état de *molybdate thalleux*, MoO^4Ti^2 . Limite : $0,033\mu^{\text{sr}}$ de molybdène.

a. Comparez, au sujet des propriétés du *phosphomolybdate d'ammonium*, les réactions 52b et 53b, et au sujet de celles du *phosphomolybdate de potassium*, la réaction 1b (fig. 4) (1). Comme les phosphomolybdates sont solubles dans un excès de phosphates alcalins, il faut veiller surtout à n'ajouter que le minimum strictement nécessaire de phosphate de sodium. En outre des phosphomolybdates de potassium et d'ammonium, il y a lieu encore de considérer le *phosphomolybdate thalleux*, parce que ce sel et celui qu'on va décrire en b peuvent être transformés l'un dans l'autre. Les cristaux granuleux de ce sel de thallium sont plus petits; ils possèdent une teinte jaune plus intense que ceux du sel ammoniacal, ils adhèrent fortement au verre; ce précipité se prête donc très bien à la séparation et à l'accumulation de l'acide molybdique. Enfin, je dois faire mention d'un précipité jaune d'un aspect semblable, qu'on obtient quelquefois en chauffant le molybdate thalleux avec l'acide azotique en l'absence de tout phosphate. C'est sans doute un molybdate thallique double analogue aux silicomolybdates, et, selon les circonstances, un molybdate thallico-potassique ou thallosot-hallico.

b. Dans les solutions de molybdates contenant un excès d'alcali, le sulfate thalleux précipite des tablettes hexagonales incolores et miroitantes, parfois aussi des baguettes minces, qui se réunissent sous un angle de 120° ; elles appartiennent au molybdate thalleux, MoO^4Ti^2 , préparé par M. Oettinger (2). Les tablettes hexagonales ont un diamètre de $30-60\mu$; elles miroitent fortement et elles sont si minces qu'elles donnent, à la lumière réfléchie, de vives couleurs d'interférences, allant du bleu grisâtre du premier ordre jusqu'au vert du second ordre; les baguettes les plus minces montrent de même des couleurs très vives. Quelquefois, elles se déposent sur les lamelles hexagonales en formant un réseau régulier et gracieux (fig. 63). Le procédé le plus convenable pour provoquer cette réaction consiste à introduire un granule de sulfate thalleux dans une solution contenant environ $0,1\text{ p. }100$ d'acide molybdique et



Fig. 63. — Molybdate thalleux (130μ diam.).

(1) Haushofer, *loc. cit.*, p. 97.

(2) *Zeits. f. Chem. u. Pharm.*, 1864, p. 440.

un léger excès de soude caustique. Les tablettes se déposent d'abord à l'état d'agréats hérissés sur le sulfate thalleux; elles sont assez solubles dans l'eau chaude, mais ne gagnent rien par la recristallisation. L'acide azotique les détruit promptement et, si l'on chauffe la solution acide, il se précipite une poudre jaune de molybdate thallique. L'addition de phosphate de sodium donne lieu à la formation de phosphomolybdate thalleux. Inversement, il se forme du molybdate thalleux quand on soumet le phosphomolybdate à l'action de la soude caustique. La limite pour la séparation instantanée du molybdate thalleux correspond à une teneur en acide molybdique de 1/5000°.

Les sels de plomb fournissent, avec les solutions alcalines de l'acide molybdique, des tablettes semblables, mais moins éclatantes. Dans les solutions acides, ils donnent lieu à la formation de lamelles carrées, qui peuvent servir à déceler le molybdène, à défaut d'autres réactions meilleures.

La coloration rouge cramoisi produite par les thiocyanates et le zinc ou le magnésium dans les solutions acides de l'acide molybdique (ou de l'acide tungstique) (C.-D. Braun) se laisse très bien observer à de faibles grossissements et peut quelquefois trouver une application dans la recherche du molybdène (ou du tungstène).

58. Tungstène.

a. Précipitation de l'acide tungstique, TuO^3H^3 , par les acides plus forts. Limite : 1,6 μ^{sr} de tungstène.

b. Précipitation à l'état de *phosphotungstates alcalins*, $PO^4M^3 \cdot 12TuO^3 \cdot xH^2O$. Limite : 0,12 μ^{sr} de tungstène.

c. Précipitation à l'état de *tungstate thalleux*, TuO^3Tl^3 . Limite : 0,08 μ^{sr} de tungstène.

a. La coloration jaune caractéristique de l'anhydride tungstique ressort de la manière la plus frappante quand on chauffe l'acide tungstique hydraté blanc avec de l'acide chlorhydrique; mais il faut, pour y arriver, chauffer jusqu'à 100°, et opérer sur un précipité assez compact. De légers flocons, ou une poudre fine, ne prennent qu'une faible teinte jaunâtre; aussi l'expérience ne réussit-elle pas avec une quantité d'acide tungstique inférieure à 10 μ^{sr} . On n'aperçoit aucun changement de structure : le précipité, devenu jaune, est floconneux comme auparavant et consiste en granules très petits. Il faut faire bien attention à ce fait, afin de ne pas être exposé à confondre avec des phosphomolybdates ou composés analogues. Si l'on ne réussit pas à provoquer la coloration jaune, on peut se baser, pour la recherche et la séparation de l'acide tungstique, sur la différence de solubilité dans l'acide azotique; on peut encore, de cette manière, isoler 2 μ^{sr} d'acide tungstique. L'apparition de petits rhombes doit être attribuée à la formation de tungstates acides; en ce cas, il faudrait chauffer de nouveau avec un acide plus fort, évaporer à sec, puis épuiser à chaud avec un acide dilué.

b. Les phosphotungstates se présentent sous l'aspect de petits cristaux incolores, ressemblant, pour la forme et la grosseur, à ceux des phosphomolybdates (fig. 4,

p. 20); je n'ai de même rien à ajouter à ce que j'ai dit à l'article 57 a, sur la manière d'opérer pour obtenir le précipité. Les solutions qui renferment à la fois du molybdène et du tungstène déposent des cristaux mixtes dont la teinte jaune est d'autant plus marquée qu'ils renferment plus d'acide molybdique.



Fig. 64. — Tungstate thalleux (60 diam.).

c. Voir ce qui a été dit sur le molybdate thalleux à l'article 57 b. Les lamelles hexagonales du tungstate thalleux atteignent quelquefois un diamètre de 400μ ; elles ressemblent en tous points à celles du molybdate (fig. 64). Chauffées avec de l'acide azotique et une trace de phosphate de sodium, elles se transforment en des granules incolores de phosphotungstate thalleux.

Les tungstates de baryum et de calcium que M. Haushofer (1) a considérés comme caractéristiques pour l'acide tungstique, ne forment que de petits cristaux chétifs qu'on peut à peine distinguer de ceux des molybdates correspondants. Il faut attacher une valeur beaucoup plus grande au *paratungstate d'ammonium*, $7\text{TuO}_3 \cdot 3(\text{AzH}^4)^2\text{O} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ (2), dont les lamelles rhombiques laissent à la calcination de l'anhydride tungstique d'une couleur bleu verdâtre caractéristique (par suite de la formation d'une trace d'oxydes inférieurs). Cependant, pour qu'on obtienne des cristaux de ce sel, il faut au moins $100\mu^{\text{sr}}$ d'acide tungstique, en sorte qu'il semble bien difficile de baser une réaction microchimique sur la propriété décrite du composé en question.

59. Uranium.

a. Précipitation par l'acétate de sodium. Limite : $0,5\mu^{\text{sr}}$ d'uranium.

b. Précipitation par le sulfate thalleux dans une solution ammoniacale. Limite : $0,4\mu^{\text{sr}}$ d'uranium.

a. Cette réaction, due à M. Streng, a été décrite à l'article *Sodium*, 2 a, p. 24 et fig. 5. On n'observe la sensibilité indiquée ci-dessus que dans le cas où l'évaporation peut être poussée presque jusqu'à sec. La limite pour la réaction instantanée est située entre 0,5 et 1 p. 100 d'acétate d'uranyle.

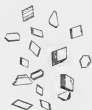


Fig. 65. — Carbonate double d'uranyle et de thallium (300 diam.).

b. Quand on dissout l'acétate d'uranyle dans le carbonate d'ammonium, et qu'on introduit dans la liqueur un grain de sulfate thalleux, celui-ci se couvre de cristaux courts et pointus; à une distance plus grande, il se forme des rhombes limpides et bien terminés, de $30-70\mu$. Ils possèdent une teinte jaune pâle, montrent de vives couleurs de polarisation et s'éteignent en long (fig. 65). Cette réaction subsiste pour des dilutions beaucoup plus considérables que la précédente et se montre encore avec une netteté suffisante avec une concentration de

(1) *Loc. cit.*, p. 144 et 145.

(2) Haushofer, *loc. cit.*, p. 146.

1/5000^e. Comme moyen de contrôle, on peut employer la réaction vis-à-vis du ferrocyanure de potassium et de l'acide acétique : les cristaux se dissolvent et, à leur place, il se forme des granules rouge brun. Pour éliminer, en pareil cas, les sels de cuivre, on peut se servir de carbonate de sodium au lieu de carbonate d'ammonium ; cependant, les cristaux du carbonate uranico-thalleux sont alors moins simples et moins bien définis.

60. Chlore.

- a. Précipitation par le sulfate thalleux. Limite : 0,1 μ^{sr} de chlore.
- b. Précipitation par l'azotate d'argent. Limite : 0,05 μ^{sr} de chlore.
- c. Précipitation à l'état de chloroplatinate thalleux, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{TiCl}$. Limite : 0,004 μ^{sr} de chlore.
- d. Précipitation à l'état de chloroplatinate de potassium, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$. Limite : 0,7 μ^{sr} de chlore.

a. Le chlorure thalleux, TiCl , forme des cubes fortement réfringents, décrits avec plus de détails à l'article *Thallium*, 6 a, p. 25 et fig. 7. La sensibilité de cette réaction rapide et commode peut être augmentée considérablement par l'emploi des sels platiniques (voir plus loin, réaction c).

Au lieu du sulfate thalleux, on pourrait employer l'acétate ou l'azotate de plomb, mais alors la sensibilité s'abaisse jusqu'au cinquième de celle que j'ai indiquée, et les longues aiguilles du chlorure de plomb, PbCl_2 (voir 22 a, p. 51 et fig. 28) sont beaucoup moins caractéristiques que les cubes du chlorure thalleux avec leur énorme relief.

b. Pour dissoudre le chlorure d'argent, M. Haushofer emploie l'ammoniaque, M. Streng l'acide chlorhydrique (1). Toutes les fois qu'il n'y a pas lieu, pour d'autres raisons, d'éviter l'emploi d'un dissolvant alcalin, l'ammoniaque mérite indubitablement la préférence (voir du reste *Argent*, 7 a, p. 27 et fig. 8).

c. On emploie le sulfate platinique pour produire cette réaction ainsi que la suivante ; il convient d'en faire usage avec précaution, afin de ne pas compliquer la réaction par la cristallisation de sulfates doubles platiniques. On commence par essayer la réaction a et, si elle ne réussit pas, on ajoute un peu de sulfate de platine. Les cristaux du chloroplatinate thalleux sont encore plus petits que ceux du chlorure d'argent, mais ils sont aussi nettement définis.

d. Cette réaction est assez peu sensible, mais très frappante par les cristaux magnifiques et relativement gros du chloroplatinate (voir *Potassium*, 1 a, p. 20 et fig. 3), et en outre par la faculté qu'elle donne de trouver le chlore et le brome dans une même goutte d'essai. On peut se servir soit du sulfate de potassium, soit de l'azotate. On devra éviter encore ici un excès des réactifs, surtout de sulfate de platine.

(1) Haushofer, *loc. cit.*, p. 117. — Streng, *Ber. d. oberhess. Ges.*, t. XXIV, p. 54.

61. Brome.

a. Précipitation par le sulfate thalleux. Limite : $0,16 \mu^{87}$ de brome.

b. Précipitation à l'état de bromure d'argent, AgBr . Limite : $0,05 \mu^{87}$ de brome.

c. Précipitation à l'état de bromoplatinate thalleux, $\text{PtBr}^4.2\text{TlBr}$. Limite : $0,006 \mu^{87}$ de brome.

d. Précipitation à l'état de bromoplatinate de potassium, $\text{PtBr}^4.2\text{KBr}$. Limite : $0,24 \mu^{87}$ de brome.

e. Précipitation par le chlorure aurique et le sulfate thalleux. Limite : $0,7 \mu^{87}$ de brome.

f. Coloration des grains d'amidon. Limite : $2 \mu^{87}$ de brome.

a. Les cristaux du bromure thalleux, TlBr , ressemblent, sous le rapport de la forme et des propriétés optiques, à ceux du chlorure, mais ils sont quatre fois plus petits. Ils se dissolvent moins facilement dans l'eau chaude; on peut cependant, sans difficulté, faire recristalliser le sel dans ce liquide.

Quant au bromure de plomb, PbBr^2 , il ne se distingue du chlorure correspondant ni par sa forme, ni par sa conduite envers l'eau.

b. Le bromure d'argent est moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure; aussi la cristallisation donne-t-elle un produit moins abondant, et les cristaux n'ont que des dimensions deux fois moindres que celles du chlorure. Du reste, ils ne se distinguent de ceux-ci ni par la forme, ni par la couleur.

c. Composé formé de très petits cristaux qu'on ne peut voir nettement qu'avec un grossissement de 400 diamètres. Ils ne se distinguent ni par la forme, ni par la couleur, des cristaux du chloroplatinate.

d. Le bromoplatinate de potassium cristallise en octaèdres orangés et encore avant le chloroplatinate. Ce dernier se dépose presque exclusivement aux bords de la goutte d'essai, tandis que le sel bromé apparaît au milieu. Il y a lieu d'éviter un excès de réactif. Une réaction instantanée se manifeste encore dans des liqueurs ne renfermant que 0,3 p. 100 de bromure de potassium.

e. Quand on ajoute du chlorure aurique et du sulfate thalleux à un liquide contenant une quantité pas trop petite d'un bromure, il se sépare d'abord du bromaurate thalleux, $\text{AuBr}^3.\text{TlBr}$. Des solutions assez concentrées (4 p. 100 de bromure de potassium) donnent une poudre cristalline orangée qui se dissout par élévation de température et fait place à de gros prismes de même couleur apparaissant aux bords de la goutte. On fera bien d'éliminer, s'il y a lieu, l'acide azotique et de ne pas pousser trop loin le chauffage, parce qu'alors il se forme facilement du chlorure thallique. En outre, la quantité de chlorure aurique ajoutée doit être appropriée à celle du bromure, parce qu'autrement il se forme trop de chloraurate (Voy. Or, 26 b, p. 57 et fig. 36). On obtient encore une réaction instantanée dans des solutions qui ne renferment que 0,3 p. 100 de bromure de potassium.

f. Cette réaction est commode et caractéristique, mais peu sensible. On acidule par l'acide sulfurique la liqueur contenant un chlorure et un bromure, et

l'on y dépose quelques grains d'amidon. En ajoutant ensuite quelques parcelles d'azotite de potassium, on met en liberté du brome qui colore bientôt les grains d'amidon en jaune clair ou en orangé. Si l'on a affaire à des solutions contenant moins de 0,2 p. 100 de bromure potassique, on aura quelques minutes à attendre; en ce cas, il est bon de couvrir la goutte d'essai avec un verre de montre plat.

62. Iode.

- a. Précipitation par le sulfate thallique. Limite : 0,17 μ ^{sr} d'iode.
- b. Précipitation par l'azotate d'argent. Limite : 0,17 μ ^{sr} d'iode.
- c. Précipitation par l'azotate palladeux. Limite : 0,1 μ ^{sr} d'iode.
- d. Précipitation à l'état d'iodoplatinate de potassium, $PtI^4 \cdot 2Kl$. Limite : 0,2 μ ^{sr} d'iode.
- e. Précipitation à l'état d'iodure mercurique, HgI^2 . Limite : 0,2 μ ^{sr} d'iode.
- f. Coloration de l'amidon. Limite : 0,17 μ ^{sr} d'iode.

a et b. Les deux précipités se reconnaissent à leur teinte jaune; cependant, la simultanéité de la précipitation et la ressemblance des formes rendent très difficile la distinction du brome et de l'iode au moyen de cette réaction. On peut, au besoin, extraire le bromure thallique à la température de l'ébullition, ou bien encore le bromure d'argent par l'ammoniaque; celle-ci dissout si peu d'iodure d'argent que la solution ne le dépose pas en cristaux nets après évaporation. Il est préférable de recourir à une des réactions suivantes.

c. L'iodure palladeux, PdI^2 , se présente sous l'aspect d'un précipité floconneux noir brunâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque ou d'iodure de potassium. Comme moyen de contrôle, on peut transformer le précipité en *iodure de palladammonium*, $PdI^2 \cdot 2AzH^3$, jaune (voir *Palladium*, 29 a, p. 59 et fig. 38).

d. En présence des sels platiniques, les solutions, même assez diluées des iodures, prennent une couleur vineuse caractéristique et déposent, au bout de quelque temps (plus vite, si l'on chauffe), un précipité noir pulvérulent d'*iodure platinique*, PtI^4 . Si l'iodure de potassium est en quantité suffisante, le dépôt de l'iodure platinique ne se forme pas, mais, à sa place, on voit apparaître des octaédres d'iodoplatinate de potassium, couleur de graphite, ressemblant par leur grosseur aux cristaux du chloroplatinate; cette cristallisation précède celle du bromoplatinate. La limite pour la réaction instantanée correspond à une dilution de l'iodure de potassium au 1/800^e.

e. On emploie comme réactif le chlorure mercurique; un excès de celui-ci ne nuit pas. La réaction est sensible et caractéristique. On fera bien d'examiner le précipité à la lumière incidente, car il paraît noirâtre à la lumière transmise (voir du reste *Mercure*, 25 a, p. 56 et fig. 35).

f. La coloration des grains d'amidon par l'iode est si intense que, dans des solutions quelque peu concentrées d'iodures, elle passe bientôt du bleu au noirâtre; dans les solutions très diluées, on obtient des teintes bleu grisâtre. En présence d'une quantité considérable d'acide sulfurique, la teinte de l'amidon

iodé s'éclaircit et passe au rouge vineux. Pour mettre l'iode en liberté, on opère avec l'azotite de potassium comme il a été indiqué pour le brome en 61 f.

Si le brome accompagne l'iode en quantité relativement faible, on ne distingue que la couleur de l'amidon iodé, et il faut détruire celle-ci afin de rendre visible la réaction du brome. On y réussit le mieux avec l'acide chlorhydrique et un granule de chlorate de potassium; au voisinage de ce dernier, l'amidon se décolore, ou bien, s'il y a du brome, devient rouge ou orangé. Plus tard, la couleur jaune pâlit au point touché, pour devenir plus forte à quelque distance de ce point.

63. Fluor.

a. Précipitation à l'état de *fluosilicate de sodium*, $\text{SiFl}^4, 2\text{NaFl}$. Limite : $2\mu^{\text{sr}}$ de fluor.

b. Précipitation à l'état de *fluosilicate de baryum*, $\text{SiFl}^4, \text{BaFl}^2$. Limite : $0,7\mu^{\text{sr}}$ de fluor.

a. Voir *Silicium*, 39 a, p. 66; on y trouvera les arguments en faveur du choix du fluosilicate de sodium; comme il s'agit ici de la recherche du fluor, il n'y a pas lieu de se préoccuper des mesures de précaution indiquées dans cet article. Voir aussi *Sodium*, 2 c, p. 22 et fig. 6. Dans la plupart des cas, on sera obligé de distiller la matière avec de la silice et de l'acide sulfurique, afin de se débarrasser des sulfates encombrants et d'empêcher la formation d'autres fluorures. Les silicates fluorifères qui ne seraient pas attaqués directement par l'acide sulfurique exigent un traitement préparatoire par voie de fusion avec le carbonate de sodium suivi d'une évaporation avec l'acide acétique. Dans le cas où l'on peut éviter la distillation, la limite de la réaction correspond à $0,04\mu^{\text{sr}}$ de fluor.

b. Dans une précipitation rapide, on obtient des aiguilles de $12-20\mu$; si la cristallisation est plus lente, des baguettes de $40-70\mu$. Voyez du reste *Baryum*, 49 b, p. 43 et fig. 21. La réaction est trois fois plus sensible que la précédente; dans le cas le plus favorable, elle accuse encore $0,015\mu^{\text{sr}}$ de fluor.

TABLEAU SYNOPTIQUE DES RÉACTIONS

N. B. — Les chiffres de la deuxième colonne sont les numéros d'ordre des éléments étudiés dans cet ouvrage; ceux qui suivent la désignation du composé précipité ou du réactif employé, indiquent les limites de la sensibilité de la réaction, l'unité de poids, pour l'élément qu'on recherche, étant le micromilligramme ($1 \mu^g = 0,001 m^g$).

Aluminium.	42	Préc. par le chlorure de césium : 0,35; préc. par le fluorure d'ammonium : 0,3.
Ammonium.	3 bis	Voyez Azote.
Antimoine.	49	Préc. par le chlorure de césium : 0,08; préc. par l'acide oxalique : 1; préc. par le tartrate de baryum : 1; préc. à l'état de pyroantimoniate de sodium : 0,5.
Argent.	7	Préc. à l'état de chlorure : 0,4; préc. à l'état de chromate : 0,15.
Arsenic.	31, 52	Préc. à l'état d'anhydride arsénieux : 0,14; préc. à l'état d'arséniate ammoniaco-calcaïque : 0,035; préc. à l'état d'arsénio-molybdate d'ammonium : 0,22.
Azote.	53	Formation d'amidon iodé (par les azotites) : 0,25 (d'acide azotique); préc. à l'état de chloroplatinate d'ammonium : 0,1 (d'ammoniaque); préc. à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien : 0,05 (d'ammoniaque); préc. à l'état de bleu de Prusse : 0,07 (de cyanogène).
Baryum.	19	Préc. par l'acide sulfurique : 0,05; préc. à l'état de fluosilicate : 0,09; préc. à l'état de chromate : 0,08; préc. à l'état de tartrate double d'antimoine et de baryum : 0,45; préc. par l'acide oxalique et le chlorure stannique : 0,5.
Bismuth.	48	Préc. par l'acide oxalique : 0,3; préc. par le chlorure de rubidium : 0,13; préc. par le sulfate monopotassique : 0,3; préc. par l'iode de potassium et l'eau : 0,4.
Bore.	41	Préc. à l'état de fluoborate de potassium : 0,2.
Brome.	61	Préc. à l'état de bromure thalleux : 0,16; préc. à l'état de bromure d'argent : 0,05; préc. à l'état de bromoplatinate thalleux : 0,006; préc. à l'état de bromoplatinate de potassium : 0,21; préc. à l'état de bromaurate thalleux : 0,7; formation d'amidon bromé : 2.
Cadmium.	14	Préc. par le carbonate monosodique : 0,01; préc. par l'acide oxalique : 0,34; préc. à l'état de thiocyanate cadmico-mercureux : 1; préc. par le ferriocyanure de potassium : 0,03.
Calcium.	21	Préc. à l'état de sulfate : 0,04; préc. à l'état de tartrate : 0,03; préc. par le ferrocyaneure de potassium : 0,015; préc. par l'acide oxalique : 0,06; préc. par l'acide oxalique et le chlorure stannique : 0,05.
Carbone.	40	Préc. à l'état de carbonate de plomb; préc. à l'état de carbonate de strontium : 1.
Cérium.	15	Préc. par le sulfate de sodium : 0,02; préc. par le carbonate de sodium : 0,05; préc. par l'acide oxalique : 0,04; préc. par le ferrocyaneure de potassium : 0,1.
Césium.	4	Préc. par le chlorure stannique : 1,6; préc. à l'état de silico-molybdate : 0,25.
Chlore.	60	Préc. à l'état de chlorure thalleux : 0,4; préc. à l'état de chlorure d'argent : 0,05; préc. à l'état de chloroplatinate thalleux : 0,004; préc. à l'état de chloroplatinate de potassium : 0,5.

Chrome	44	Préc. à l'état de chromate d'argent : 0,025; préc. à l'état de chromate de plomb : 0,02.
Cobalt	11	Préc. par l'azotite de potassium : 0,1; préc. à l'état de thiocyanate cobaltoso-mercureux : 0,3; préc. à l'état de phosphate ammoniaco-cobalteux : 0,02; préc. à l'état de chlorure purpuréocobaltique : 0,2.
Cuivre	23	Préc. à l'état d'azotite triple de plomb, cuivre et potassium : 0,03; préc. par le ferrocyanure de potassium : 0,1; préc. à l'état de thiocyanate cuprico-mercureux : 0,1; préc. à l'état d'iodure cuivreux : 0,05.
Didyme	17	Préc. par le sulfate de sodium : 0,07; préc. par le carbonate de sodium : 0,1; préc. par l'acide oxalique : 0,1; préc. par le ferrocyanure de potassium : 0,15.
Étain	34, 35	Préc. par le chlorure aureux : 0,07; préc. par le chlorure mercurique : 0,07; préc. par l'acide oxalique : 0,1; préc. à l'état de chlorostannate de césium : 0,45; préc. par l'azotate de strontium et l'acide oxalique : 0,2.
Fer	43	Préc. par le ferrocyanure de potassium : 0,07; préc. par le fluorure d'ammonium : 0,2; préc. par l'acide oxalique et le chlorure de baryum : 0,1.
Fluor	63	Préc. à l'état de fluosilicate de sodium : 2; préc. à l'état de fluosilicate de baryum : 0,7.
Glucinium	9	Préc. par l'oxalate de potassium : 0,08.
Iode	62	Préc. à l'état d'iodure thalleux : 0,17; préc. à l'état d'iodure d'argent : 0,17; préc. à l'état d'iodure palladeux : 0,1; préc. à l'état d'iodoplatinate de potassium : 0,2; préc. à l'état d'iodure mercurique : 0,2; formation d'amidon iodé : 0,17.
Iridium	30	Préc. par le chlorure de rubidium : 0,3.
Lanthane	16	Préc. par le sulfate de sodium : 0,04; préc. par le carbonate de sodium : 0,06; préc. par l'acide oxalique : 0,06; préc. par le ferrocyanure de potassium : 0,1.
Lithium	3	Préc. par le carbonate d'ammonium : 0,36; préc. par le fluorure d'ammonium : 0,25.
Magnésium	8	Préc. à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien : 0,0012.
Manganèse	10	Préc. par l'oxalate de potassium : 0,3; préc. à l'état de phosphate ammoniaco-manganeux : 0,3; préc. à l'état de bioxyde de manganèse : 0,2.
Mercure	24, 25	Préc. par l'acide chlorhydrique : 0,25; préc. par le dichromate de potassium : 0,5; préc. par l'iodure de potassium : 0,075; préc. par le chlorure stanneux : 0,05.
Molybdène	57	Préc. à l'état de phosphomolybdate alealin : 0,1; préc. à l'état de molybdate thalleux : 0,033.
Nickel	12	Préc. à l'état d'azotite triple de plomb, nickel et potassium : 0,008; préc. à l'état de phosphate double d'ammonium et de nickel : 0,01.
Niobium	46	Préc. par la soude : 0,6.
Or	26	Préc. par le chlorure stanneux : 2; préc. par le sulfate thalleux : 10.
Osmium	33	Préc. par le chlorure de césium : 0,1; préc. à l'état de $\text{OsO}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{AzH}_3$: 0,5.
Palladium	29	Préc. par l'iodure de potassium et l'ammoniaque : 0,1; préc. par le thiocyanate d'ammonium et le sulfate thalleux : 0,07; préc. par l'acide chlorhydrique et le sulfate thalleux : 0,2.
Phosphore	52	Préc. à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien : 0,008; préc. à l'état de phosphomolybdate d'ammonium : 0,015.
Platine	27, 28	Préc. par le chlorure cuivrique et l'ammoniaque : 0,06; préc. à

		l'état de chloroplatinate de potassium : 0,6; préc. à l'état de chloroplatinate de rubidium : 0,2; préc. à l'état de chloroplatinate thallex : 0,004.
Plomb	22	Préc. à l'état de chlorure : 0,3; préc. à l'état d'iodure : 0,2; préc. à l'état de sulfate : 0,04; préc. à l'état de chromate : 0,08-0,15; préc. à l'état de carbonate : 0,06; préc. à l'état d'oxalate : 0,2.
Potassium	1	Préc. à l'état de chloroplatinate : 0,5; préc. à l'état de phosphomolybdate : 0,3; préc. par le sulfate de bismuth : 0,2.
Rhodium	31	Préc. par l'azotite de potassium : 0,09; préc. par l'oxalate de potassium : 0,4.
Rubidium	5	Préc. à l'état de silicomolybdate : 0,7.
Ruthénium	32	Préc. par le chlorure de césium : 0,8; préc. par le thiocyanate de potassium : 1,2.
Sélénium	55	Préc. par le magnésium : 0,1; préc. par l'iodure de potassium : 1.
Silicium	39	Préc. à l'état de fluosilicate de sodium : 0,05; préc. à l'état de silicomolybdate de rubidium : 0,004.
Sodium	2	Préc. par l'acétate d'uranyle : 0,8; préc. par le fluosilicate d'ammonium : 0,16; préc. par le sulfate de bismuth : 0,04.
Soufre	54	Préc. par le chlorure de calcium : 0,2; préc. par le chlorure de césium et le chlorure d'aluminium : 0,12; préc. par l'azotate de plomb : 0,006.
Strontium	20	Préc. par l'acide sulfurique : 0,2; préc. à l'état de chromate : 0,8; préc. à l'état de tartrate : 0,4; préc. à l'état de carbonate : 0,4; préc. par l'acide oxalique et le chlorure stannique : 0,8.
Tantale	47	Préc. à l'état de fluotantalate de potassium : 6; préc. par la soude : 1,2.
Tellure	56	Préc. par le magnésium : 6; préc. par le chlorure de césium : 0,3; préc. par l'iodure de potassium : 0,6.
Thallium	6	Préc. à l'état de chlorure thallex : 0,16; préc. à l'état d'iodure thallex : 0,3; préc. à l'état de chloroplatinate thallex : 0,008.
Thorium	38	Préc. par l'acide oxalique : 0,1; préc. par le carbonate d'ammonium et le sulfate thallex : 0,05.
Titane	36	Préc. à l'état de fluotitanate de potassium : 6; préc. à l'état de fluotitanate de rubidium : 1.
Tungstène	58	Préc. à l'état d'anhydride tungstique : 1,6; préc. à l'état de phosphotungstate alcalin : 0,12; préc. à l'état de tungstate thallex : 0,08.
Uranium	59	Préc. par l'acétate de sodium : 0,6; préc. par le sesquicarbonate d'ammonium et le sulfate thallex : 0,1.
Vanadium	45	Préc. par le chlorure d'ammonium : 0,3; préc. par l'azotate d'argent : 0,07; préc. par un sel thallex : 0,07.
Yttrium	18	Préc. par l'acide oxalique : 5; préc. par l'oxalate d'ammonium et l'ammoniaque : 0,03.
Zinc	13	Préc. par le carbonate de sodium : 0,01; préc. par l'acide oxalique : 0,1; préc. à l'état de thiocyanate zincico-mercurique : 0,1; préc. par le ferricyanure de potassium : 0,05.
Zirconium	37	Préc. par l'oxalate monopotassique : 0,06; préc. à l'état de fluozirconate de rubidium : 0,5.

DEUXIÈME PARTIE

APPLICATION A L'EXAMEN ANALYTIQUE DES MÉLANGES

En écrivant ces lignes, j'éprouve forcément quelque appréhension à la pensée qu'une attente exagérée ait pu se faire sentir dans l'esprit des lecteurs qui m'ont suivi jusqu'ici. Comme je serais fâché d'avoir fait du tort, même inconsciemment, à une bonne cause, pour laquelle j'ai longtemps travaillé, je me permettrai quelques remarques à ce sujet, avant d'aller plus loin.

On trouvera dans la suite, pour l'analyse microchimique, bien des applications qu'il m'est impossible de prévoir; aussi, cet ouvrage ne sera-t-il qu'un programme, si on le compare aux manuels qu'on publiera dans vingt ans sur le même sujet, lorsque les avantages de l'analyse microchimique seront compris partout, lorsque ses applications auront pris leur entier développement, lorsque les difficultés auront été surmontées et les obscurités dissipées, trop nombreuses pour le petit groupe de travailleurs aujourd'hui engagés dans ces nouvelles recherches.

J'ai essayé d'élaborer une méthode générale d'examen, mais j'ai bien vite acquis la conviction que ce serait là une entreprise chimérique.

J'ai dû me borner à une instruction sommaire pour la séparation des éléments les plus importants; quelques combinaisons des éléments rares seront étudiées dans des chapitres séparés.

Des développements qui venaient d'eux-mêmes à la pensée m'auraient conduit au delà des limites de mes expériences. J'aurais été obligé d'emprunter des faits et des méthodes que je n'aurais pas essayés et vérifiés par moi-même.

D'autres applications ont été laissées de côté parce qu'elles semblaient entraîner un passage non justifié sur le domaine de la chimie ordinaire. Certains éléments peuvent être reconnus à l'aide des méthodes microchimiques avec une sensibilité qui est tout à fait au delà de l'atteinte de la chimie ordinaire; mais cette puissance extraordinaire pour caractériser l'élément en question est limitée par plusieurs conditions.

Prenons pour exemple l'or, disséminé dans une roche quartzreuse ou un gravier dans la proportion de 1 p. de métal pour 4.000.000 p. de gangue. Nous

sommes en ce cas sur le domaine de la chimie ordinaire qui opère sur de grandes quantités. Peut-être même ici trouvera-t-on une application avantageuse des méthodes microchimiques, mais ceci est un problème réservé pour des années encore.

I. MARCHE SYSTÉMATIQUE DE L'EXAMEN

1. ESSAIS PRÉLIMINAIRES

A. On opère sur un liquide. Il faut :

1. S'assurer si sa réaction est acide, neutre ou alcaline;

2. Évaporer le liquide et noter s'il laisse un résidu;

3. Essayer les substances qui peuvent se volatiliser (acide chlorhydrique, ammoniac).

64. Essai par les réactifs colorés.

1. On dépose de petites gouttes de liquide sur un des papiers à réactifs. Si l'échantillon était trop petit pour qu'on pût se permettre une perte de substance, on porterait au contact d'une goutte de liquide des parcelles de la matière colorante, *tournesol* ou *rouge de Congo*. Le tournesol est un réactif plus sensible que le rouge de Congo, mais cet avantage est contre-balancé en partie par cet inconvénient, savoir qu'on doit conserver et appliquer deux réactifs colorés, l'un bleu, l'autre passé au violet rougeâtre par l'addition d'une trace d'acide azotique, tandis que le rouge de Congo, lorsqu'on l'a fait virer au violet sale par l'addition d'une trace d'acide nitrique, sert également pour l'essai des liqueurs acides ou alcalines (1). Le tournesol diffuse rapidement, tandis que le Congo est presque insoluble dans les liqueurs à réaction acide. Dans certains cas, la sensibilité plus grande offerte par le tournesol est plus que contre-balancée par les impuretés qu'il renferme toujours.

L'acide carbonique, l'acide borique, des traces d'acide acétique n'agissent pas sur la matière colorante du Congo; mais quelques sels donnent des réactions anormales avec ces deux indicateurs.

Acétate de baryum. — Le violet de Congo vire au rouge; le tournesol fournit un précipité bleu et de petites étoiles qui passent au rouge par l'acide acétique.

Acétate de calcium. — Avec le Congo, coloration rouge; avec le tournesol, précipité nuageux, rougissant par les acides.

(1) On évapore au bain-marie une solution aqueuse de tournesol, jusqu'à ce que le résidu prenne une consistance pâteuse. Un extrait de tournesol d'une excellente qualité est fabriqué par la « Sociëit der Blauwsel-Fabrick Westzaan », à Westzaan, près Amsterdam.

On dissout le rouge de Congo dans l'eau bouillante : les trois quarts de la solution sont mélangés d'acide nitrique étendu jusqu'à coloration violette. Si une teinte bleue apparaissait franchement, il faudrait faire bouillir avec un peu de la solution rouge mise en réserve. Par refroidissement, il se sépare des paillettes violettes; on les recueille sur un filtre et on les lave à l'eau froide jusqu'à ce qu'elles commencent à se dissoudre.

Acétate de magnésium. — Le Congo rougit légèrement; le tournesol se comporte comme avec le sel de calcium.

Acétate de plomb. — Congo : violet bleuâtre; tournesol : nuage blanc, passant bientôt au rouge.

Azotate mercurieux. — Congo : violet, passant au bleu sale; tournesol : épais nuage blanchâtre, tacheté de rouge.

Chlorure stanneux. — Congo : violet, et non bleu; tournesol : rouge.

Chlorure ferrique. — Congo : violet; tournesol : immédiatement rouge.

63. Essai des substances volatiles.

2. L'essai des substances volatiles se fait sur un porte-objet de la manière suivante : une goutte de l'échantillon est encadrée dans un anneau ou triangle de verre ou de fil métallique, qui sert à supporter un porte-objet court qu'on a touché avec une goutte du réactif employé pour l'essai. Il est de règle d'appliquer l'action de la chaleur avec précaution, afin d'éviter les projections.

Pour rechercher l'acide carbonique, on peut employer un mélange d'ammoniaque et d'acétate de calcium ou de strontium (40 a); pour reconnaître l'acide sulfhydrique, on peut se servir de l'acétate de cadmium.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodydrique se reconnaissent à l'aide des sels de thallium ou de plomb (60, 61, 62 a, 22 a et b). Quant à l'acide cyanhydrique, il n'est pas indiqué par ces réactifs; mais avec le nitrate d'argent il se comporte comme l'acide chlorhydrique. Il ne reste plus qu'à le fixer à l'aide d'un alcali caustique et à appliquer l'essai par le bleu de Prusse (53 c).

Pour distiller l'acide cyanhydrique, il convient d'employer de petits tubes à boules (fig. 66). On introduit le liquide à distiller par l'extrémité A, on le fait suivre d'une petite goutte d'eau et l'on scelle au chalumeau la pointe A. On termine la préparation en introduisant par le tube B un fil de verre ou de platine trempé dans une lessive de potasse (1).



Fig. 66. — Tube pour les distillations microchimiques (grand. nat.).

L'acide azoteux se reconnaît à l'aide de l'iodure de potassium et de l'amidon (53 a); le chlore libre fournit, il est vrai, la même réaction, mais celle-ci est détruite par un excès de chlore. L'acide azotique demande l'addition d'une trace de chlorure de sodium et fournit alors la réaction du chlore. On peut encore se servir de l'acétate de cinchonamine comme réactif spécifique de l'acide azotique (2). L'azotate de cinchonamine, $C^{19}H^{25}Az^3O \cdot AzO^3H$,

(1) On confectionne ces tubes (fig. 67) en étirant un tube à gaz en c et en d, soufflant la

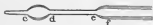


Fig. 67. — Ébauche d'un tube pour distillations (grand. nat.).

boule A aux dépens de la partie plus épaisse et répétant ces manipulations en ef. Finalement, on étire de et on le coude sur une petite flamme de bec Bunsen.

(2) Arnaud, *Ann. chim. phys.*, 1890, 6^e s., t. XIX, p. 123.

possède à peu près la même solubilité que le sulfate de calcium; il cristallise promptement en fournissant des lamelles incolores, rectangulaires ou hexagonales, dérivées du système rhombique, mesurant 25-120 μ (fig. 68).

L'acide sulfureux peut être reconnu à son action réductrice sur un mélange de ferricyanure de potassium et d'acétate d'uranyle acidulé par l'acide acétique. La liqueur séparée du précipité rouge est oxydée par l'acide nitrique ou par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, puis essayée pour l'acide sulfurique (54, a et b).

L'ammoniaque libre, le carbonate et le sulphydrate d'ammonium peuvent être distillés sans difficulté. L'ammoniaque est fixée par l'acide chlorhydrique et recherchée à l'aide du chlorure platinique. La fixation et la recherche de l'ammoniaque peuvent encore se faire par l'usage de l'acide phosphomolybdique (53 b).

L'essai du soufre dans le sulphydrate d'ammonium est assez difficile, le précipité amorphe de sulfure de cadmium étant aisément masqué par l'hydrate ou le carbonate de cadmium. On manque jusqu'à ce jour d'un bon réactif pour cet usage.

66. Essai par évaporation.

3. Lorsqu'on les évapore à une douce chaleur, les gouttes des solutions étendues laissent généralement une trace circulaire ou elliptique nettement marquée qui indique les contours primitifs de la goutte. Dans le cas où cette ligne ne serait pas perceptible à l'œil nu, elle est souvent distinctement visible avec une loupe de poche ou avec le microscope donnant un faible grossissement. La sensibilité de cet essai s'accroît si, lorsque la goutte évaporée est diminuée de moitié en hauteur, on complète le volume avec un peu de la solution primitive et qu'on renouvelle plusieurs fois cette manipulation.

Causes d'erreur.

a. L'eau distillée est rendue impure par un contact prolongé avec le verre, par suite de la dissolution d'alcali et de silice. L'eau qui a été conservée quelques heures dans une pipette faite en étirant un tube étroit en verre tendre se charge d'assez d'impuretés pour qu'une seule goutte laisse une marque distincte. Le verre dur résiste plus longtemps; mais au bout de quelques jours, on trouvera la même quantité d'impuretés.

Pour les recherches ordinaires, on peut procéder par voie de correction: on évapore une goutte d'eau à côté même de la goutte d'essai et l'on compare les résidus.

Pour des recherches précises, il est nécessaire de redistiller l'eau sur place. On coude de petits tubes à essai sous un angle de 120°, puis on maintient dans la flamme l'extrémité ouverte, jusqu'à ce que le verre s'y ramollisse (fig. 69). L'eau



Fig. 68. — Azotate de cinchonamine (130 d.).



Fig. 69. — Tube pour purifier les liquides (eau, acides, etc.) par distillation (réduction de moitié).

distillée y est introduite et chauffée sur un petit bec Bunsen, pendant qu'on tient la moitié supérieure du tube dans une position presque horizontale. Les premières gouttes servent à laver la baguette de verre ou la pipette. La quatrième goutte peut être prise comme suffisamment pure. Ces remarques s'appliquent également à l'essai de la réaction 64.

b. Le verre, même le verre dur, est fortement attaqué par l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque caustique et le chlorure d'ammonium. L'action corrosive des acides azotique et sulfurique est moins marquée, mais ne saurait cependant être en aucune façon négligée. Dans le cas d'essais délicats, les impuretés prises aux flacons doivent être éliminées en distillant quelques gouttes des acides et revêtant le verre des porte-objets d'un enduit de baume du Canada durci qui les protège contre l'action corrosive des acides; mais, bien souvent, ces précautions sont en défaut. Le chauffage et l'évaporation des acides forts sur des plaques de verre doit toujours être considéré comme entraînant une cause d'erreur.

On ne connaît pas de substance qui, à ce point de vue, satisfasse à toutes les exigences. Des plaques minces de quartz sont limpides et incolores, elles résistent parfaitement à la corrosion par les acides usuels, mais elles sont attaquées par les alcalis caustiques et par les fluorures solubles. Les feuilles de platine (épaisses d'environ 0,2^{mm}) peuvent être employées, mais seulement à la lumière réfléchic et ne doivent pas être exposées à l'action des halogènes libres. On doit les tenir brillantes et exemptes de rides et de rayures irrégulières. Les fines stries parallèles laissées sur la feuille par le cylindre du dernier laminoir sont sans importance. Pour le nettoyage, il convient de prendre un bouchon tendre dont on rafraîchit de temps en temps la surface en la parant avec un couteau bien affilé. Lorsqu'on veut donner un poli brillant, on se sert de rouge d'Angleterre ou d'oxyde chromique fortement calciné.

B. On opère sur une substance solide. On doit la soumettre aux deux épreuves suivantes :

1. Dissolution.
2. Sublimation.

67. Essai par dissolution.

1. Sur les métaux, essayer d'emblée l'action de l'acide nitrique. Si l'on n'atteint pas l'effet désiré, on essaye celle de l'eau régale. Pour les détails, voir le chapitre sur l'examen des alliages.

Si la substance n'a pas l'aspect métallique, on la chauffe avec de l'eau. S'il se dissout quelque chose (voir *Essai par évaporation*, 66), on répète le traitement trois ou quatre fois. Ordinairement, on jette la dernière portion de la solution aqueuse.

Sur une parcelle du résidu insoluble dans l'eau, essayer l'action de l'acide nitrique, puis, sur une autre parcelle, celle de l'acide chlorhydrique, en commençant par les acides dilués, et en choisissant, pour traiter tout le résidu, le dissolvant qui a donné le meilleur effet. Observer s'il se dégage des bulles de

gaz ou une odeur particulière (voir 65). S'il y a un résidu, il faut le chauffer avec de l'eau, parce que certains nitrates et beaucoup de chlorures ne sont que peu solubles dans les acides concentrés. L'ébullition avec les acides doit se faire sur le platine (66 b) ou la porcelaine.

Une parcelle du résidu laissé par l'acide chlorhydrique ou azotique est traitée par l'eau régale, une autre par l'acide sulfurique concentré (puis par l'eau).

Chauffés avec de l'acide sulfurique, les fluorures, fluosilicates, fluotitanates, etc., sont décomposés; les cyanures insolubles dans l'eau dégagent de l'acide cyanhydrique (dans certaines circonstances de l'oxyde de carbone). Les oxalates insolubles sont convertis en sulfates, l'acide oxalique étant complètement dédoublé en oxyde de carbone et anhydride carbonique.

Certains composés réfractaires vis-à-vis des traitements qui précèdent, tels que l'alumine, l'anhydride titanique, la zircone, le spinelle, le wolfram, la niobite, sont décomposés par la fusion avec du sulfate monopotassique.

D'autres composés insolubles (sulfates, phosphates, la plupart des silicates, chlorure d'argent, oxydes d'antimoine et d'étain) deviennent attaquables aux acides, lorsqu'on les traite par fusion avec quatre fois leur poids de carbonate de sodium et qu'on reprend ensuite par l'eau.

68. Essai par sublimation.

2. Du fil de fer ou de nickel de 0,3-0,5^{mm} de diamètre est coupé en bouts de 10^{cm}. On aplatit les extrémités avec le marteau, on les nettoie par grattage ou avec la lime, et on les oxyde à la flamme d'un bec Bunsen. On prend 1-2^{mg} de substance, on en fait une pâte avec de l'eau ou de l'acide chlorhydrique, on dépose celle-ci au bout d'un fil et l'on porte ce dernier à la pointe d'une flamme éclairante longue de 15^{mm} environ, le point chauffé étant à 5^{mm} de l'échantillon. Un porte-objet, tenu de la main gauche, est appuyé contre celui-ci, le bout du fil étant gardé à 2^{mm} environ au-dessous du verre. Alors, on tire à soi le fil d'un mouvement régulier, de telle sorte que son extrémité passe sur la pointe de la flamme. Pour réussir, il faut appliquer à l'échantillon une chaleur suffisante, en maintenant le porte-objet relativement froid. Si le verre devient trop chaud, ou bien s'il a été tenu trop loin au-dessus de l'échantillon, les enduits sublimés s'étendront sur un trop large espace et seront à peu près sans utilité.

69. Sublimation des produits d'oxydation.

On prépare les substances en les chauffant avec de l'acide nitrique jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses, évaporant à sec et humectant d'eau. L'échantillon ainsi traité, on peut obtenir sous forme d'enduits les produits suivants : *soufre, sélénium, anhydride sélénieux, anhydride arsénieux, mercure, tellure, anhydride tellureux, oxyde antimonieux*. Dans cette liste, les corps sont rangés par ordre de volatilités décroissantes.

Le *soufre* brûle pour la plus grande partie; une petite quantité se condense sous forme de gouttelettes jaunes.

L'*anhydride sélénieux* peut être réduit par le soufre. Le *sélénium*, lorsqu'il

est brusquement condensé, fournit un enduit rouge pulvérulent, dont la couleur est particulièrement vive sur la face qui touche le verre. Partout où celui-ci a été chauffé, le sélénium se rassemble en gouttelettes noires. Une partie brûle à l'état d'anhydride sélénieux, formant un enduit blanchâtre, qui se colore en rouge au contact d'une solution acidulée de chlorure stanneux.

L'anhydride arsénieux fournit aussitôt des enduits blancs finement granuleux. Si on les humecte d'une petite goutte d'acide chlorhydrique, celui-ci pénètre jusqu'au verre, en soulevant l'enduit, qui flotte alors pendant quelques temps, devient rugueux et un peu cristallin, puis se brise et coule au fond.

Le mercure se condense toujours à l'état métallique, même lorsque du sulfure de mercure est soumis à la sublimation (dans les conditions indiquées). Il se disperse sur un large espace, se montre formé de grains grossiers, et paraît noir à la lumière transmise, tandis qu'à la lumière réfléchie, on voit un champ obscur constellé de perles blanches très brillantes. Cet essai est très sensible et éminemment caractéristique.

Le tellure fournit parfois des enduits métalliques d'un gris brun, absolument opaques. Le plus souvent, il brûle en fournissant de l'anhydride tellureux blanc qui, vu par transmission, paraît blanchâtre. Celui-ci se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique et, de cette solution, le chlorure de césium précipite des octaèdres jaunes (56 b et fig. 62, p. 85).

L'oxyde antimonieux exige pour se sublimer la température du rouge sombre. Les enduits sont très finement granuleux, absolument continus, et reflètent une teinte bleuâtre. Ils se dissolvent instantanément dans l'acide chlorhydrique, sans flotter ni se rider. Si l'on veut ultérieurement distinguer l'arsenic de l'antimoine, on touche la solution avec un fil de platine trempé dans une solution d'iodure de potassium. Dans le cas où l'arsenic est seul présent, la solution ne se colore pas; il se forme un précipité jaune vif, d'iodure arsénieux, AsI_3 qui



Fig. 70. — Iodure arsénieux (200 diam.).

se dissout dans l'acide et qui apparaît de nouveau aux points où la solution vient au contact de l'enduit. Le triiodure d'arsenic cristallise de sa solution dans l'acide chlorhydrique étendu, sous forme de lamelles hexagonales et groupes de baguettes déliées, d'un brillant jaune serin (fig. 70). Si l'antimoine seul est présent, la solution prend une teinte jaune; aux points où elle touche l'enduit, il se forme lentement des dendrites orangées. Si l'on a affaire à la fois à l'arsenic et à l'antimoine, il se forme un précipité jaune

dans une liqueur jaune, les dendrites orangées d'iodure antimonieux SbI_3 , apparaissent beaucoup plus tard, alors que la goutte d'acide est presque desséchée.

Dans le cas d'un mélange d'anhydrides arsénieux et sélénieux, ajouter une gouttelette d'acide chlorhydrique, et une minute après, toucher avec l'iodure de potassium. S'il y a du sélénium, le liquide jaunit et il se sépare de l'iodure de sélénium rouge SeI_2 , qui masque l'iodure d'arsenic. La goutte étant à peu près évaporée à sec, chauffer avec de l'eau et concentrer jusqu'à ce qu'il apparaisse un liseré jaune d'iodure d'arsenic. On opérerait de même à l'égard d'un mélange d'anhydrides arsénieux et tellureux (56 c), en commençant par rechercher TeO_2 à l'aide du chlorure de césium (56 b).

70. Sublimation des chlorures.

Le mélange des oxydes et des nitrates (69) est calciné au rouge naissant, puis évaporé avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à consistance pâteuse. Pour des travaux courants, il suffit d'humecter sur le fil de platine avec de l'acide chlorhydrique le résidu de la sublimation des oxydes, de sécher la masse, de l'humecter de nouveau avec de l'acide, puis de soumettre à la sublimation.

En procédant ainsi, on peut obtenir sous forme d'enduits les chlorures de cadmium, bismuth, zinc, cuivre, plomb.

Le *chlorure de cadmium* se dégage très aisément. L'enduit est blanc, à moins qu'il n'y ait eu réduction à l'état de métal ou d'oxyde. Alors sa couleur est brun jaunâtre. Pour l'essai avec l'oxalate de potassium, voir 44 b.

Le *chlorure de bismuth* se sublime aisément, sans décomposition. Sa solution dans l'acide chlorhydrique étendu se colore fortement en jaune par l'addition d'iodure de potassium. Pour l'essai par l'acide acétique et l'oxalate de potassium ou par le sulfate de potassium, voir 48 a et c.

Chlorure de zinc. Il se dépose d'abord du chlorure, puis de l'oxyde lentement soluble dans les acides étendus; évaporer avec une petite goutte d'acide chlorhydrique, et essayer avec du carbonate de sodium (43 a).

Le *chlorure cuivrique* se sublime d'abord facilement en donnant un enduit brunâtre. Lorsqu'il a déjà subi un commencement de décomposition (par suite d'élévation de température), il faut chauffer plus fort pour avoir la sublimation du *chlorure cuivreux* blanc. L'essai se fait avec l'azotite de potassium et l'acétate de plomb (23 a) ou avec le thiocyanate (23 c); dans ce dernier cas, l'addition d'acétate de zinc rend de grands services.

Le *chlorure de plomb* exige pour se sublimer une forte chaleur. Les enduits sont blanc grisâtre, granuleux et se changent en un agrégat de fines aiguilles, lorsqu'on les humecte avec l'haleine. Si l'on chauffe avec une goutte d'eau, on obtient les formes habituelles du chlorure de plomb (22 a). Une trace d'iodure de potassium produit des paillettes miroitantes d'iodure de plomb (22 b).

Le *chlorure stannique* ne se condense pas sous forme d'enduits.

Le *chlorure ferrique* se sublime en petite quantité lorsqu'il prédomine fortement dans le mélange.

Le *chlorure ferreux*, les *chlorures de cobalt* et de *nickel* ne fournissent pas d'enduits.

Pour isoler le zinc et le cadmium par voie de sublimation, il convient d'éliminer la plus grande partie des métaux lourds en les précipitant par une lame de fer poli en solution presque neutre obtenue à l'aide de l'acide chlorhydrique, d'évaporer la liqueur et de procéder à la sublimation.

Même lorsque la calcination a été conduite convenablement, il peut se trouver de l'arsenic et de l'antimoine dans les enduits, ce qui a pour effet de masquer le plomb et le bismuth. Le *plomb* peut toujours se retrouver, si l'on traite par l'eau et l'iodure de potassium (en ayant soin de ne pas mettre d'acide et seulement une trace d'iodure de potassium). Le bismuth se décèle au moyen du sulfate de potassium. En l'absence d'antimoine, le bismuth sublimé en même temps que le

plomb, se reconnaît à la couleur jaune que produit l'acide chlorhydrique dans la goutte de laquelle s'est séparé l'iodure de plomb.

71. Sublimation de l'eau.

La recherche de l'eau se fait sans aucune difficulté, pourvu qu'on puisse en obtenir au moins $0,5^{mm}$. On étire un tube étroit de la façon indiquée ci-contre (fig. 71). L'échantillon est placé en *b* et séché à 110° en même temps qu'on aspire en *e*. Puis le tube est coupé en *d*, étiré et scellé entre *a* et *b*. On le saisit alors près du point *c* à l'aide de pinces et on le chauffe avec une petite flamme de bec Bunsen. En opérant adroitement, on arrive à accumuler l'eau sous forme d'un étroit anneau près de *c*, ou d'un court index dans la partie capillaire du tube pour l'examen microchimique (65).



Fig. 71. — Tube pour la recherche de l'eau.

Si l'on opère sur de petites quantités, les tubes à essai doivent être de la moitié de la grandeur indiquée par le dessin : diamètre intérieur de la partie large, $1-1,5^{mm}$; de la partie étroite, $0,2-0,03^{mm}$; longueur de *a* en *e*, $25-30^{mm}$. La dessiccation dans des tubes aussi fins s'effectue en maintenant la partie large dans des tenailles chauffées, tandis qu'on fait passer un courant d'air.

Si la quantité d'eau est inférieure à $0,1^{mm}$, il est nécessaire, pour la reconnaître, de faire usage d'un indicateur. On peut employer pour cet objet les couleurs d'aniline aisément solubles dans l'eau, par exemple le bleu de méthylène ou le vert malachite. Un fil de verre ou un fil métallique fin, trempé dans la matière colorante pulvérisée est introduit dans la partie étroite du tube et laissé dans cette position pendant la durée de l'opération. Avec ce dispositif, nous sommes arrivés à déceler $0,03^{mm}$ ou 30μ d'eau; mais il se présente cependant des inconvénients, savoir que l'indicateur n'est pas desséché dans le tube d'essai et qu'on ne peut juger des résultats de l'opération avant d'avoir retiré le fil.

On satisfait à ces exigences en déposant un mince enduit de permanganate de potassium dans la partie capillaire du tube, excepté dans le cas où il y aurait avec l'eau volatilisation de substances réductrices. Ce revêtement s'applique en plaçant en *d* un granule de permanganate et une gouttelette d'eau, chauffant doucement et aspirant par *a*. L'enduit paraît gris lorsqu'il est sec, et violet intense lorsqu'il est mouillé. Si la nuance gris poussièrè persiste au voisinage de la pointe ouverte, c'est qu'il n'a pu entrer d'eau du dehors pendant l'expérience. La sensibilité est égale à celle que donnent les couleurs d'aniline (limite : 30μ d'eau).

2. EXAMEN PAR VOIE HUMIDE

72. Cas d'une solution dans l'eau pure.

On a affaire à une solution dans l'eau pure, sans addition d'acides. Noter sa réaction.

a. Si elle est alcaline, remarquer qu'on peut chasser par addition d'un acide divers composés volatils (acides carbonique, sullhydrique, cyanhydrique, etc.) et qu'une solution alcaline peut tenir en dissolution bien des composés qui seraient insolubles dans les acides étendus (sulfate de plomb, chromate de plomb, silice; acides tungstique, arsénieux, antimonique, niobique, tantalique, tellureux; certains cyanures, sulfures, etc.).

b. Si la liqueur est neutre, elle ne peut renfermer la plupart des métaux. Essayer sur une petite goutte pour rechercher les halogènes (60 b), ce qui exclut l'argent, puis pour rechercher l'acide sulfurique (54 a), ce qui exclut le plomb, le baryum et le strontium (1).

c. Si la solution possède une réaction acide, essayer sur une goutte pour rechercher les halogènes, les acides sulfurique, phosphorique et arsénique (51 b).

73. Cas d'une solution dans l'acide azotique. Précipitation des oxydes et des nitrates basiques.

On recherche l'ammoniaque dans une portion de la liqueur (53 b), cette portion est mise de côté pour servir à la recherche des acides (78). Sur une goutte, on essaye pour les sels mercurieux (24 a), ainsi que pour les acides phosphorique et arsénique (51 b).

a. On porte l'échantillon à l'ébullition avec quelques gouttes d'acide azotique et on le maintient à cette température pendant deux minutes environ, ce qui précipite l'étain à l'état d'acide métastannique (35 a).

b. On évapore presque à sec, on ramène au volume primitif par addition d'eau. S'il se forme un précipité, ajouter un égal volume d'eau et chauffer pour faciliter le dépôt. Le précipité peut contenir des nitrates basiques de bismuth et de mercure et aussi de l'acide tellureux. S'il y a en outre des acides phosphorique et arsénique, ils s'accumulent dans ce précipité et dans l'acide métastannique (voir 79). L'essai pour le bismuth et le tellure se fait à l'aide de l'acide chlorhydrique et du chlorure de césium (48 b, 56 b), celui pour le mercure, avec le thiocyanate d'ammonium et le nitrate de cobalt (25 c).

74. Précipitation des chlorures et des iodures.

a. A la solution qui a subi le traitement 73 b, on ajoute de l'acide chlorhydrique. L'argent se précipite, ainsi que le thallium (2), si la solution n'est pas excessivement étendue, ainsi que le plomb, si la solution est moyennement concentrée.

Le précipité est chauffé avec de l'eau. Les chlorures de thallium et de plomb se dissolvent et on les distingue l'un de l'autre par leurs formes cristallines (6 a, 22 a).

Le résidu, s'il existe, est traité par l'ammoniaque caustique qui dissout le

(1) En présence de potassium ou de sodium, sont encore exclus le bismuth et les métaux du groupe du cérium.

(2) Des traces de thallium se reconnaissent avec le chlorure platinique (6 c).

chlorure d'argent (7a). Une teinte grise ou noirâtre indique qu'un peu d'azotate mercurieux a échappé à l'oxydation (24a).

b. Dans la liqueur séparée des chlorures précipités, il peut se trouver de petites quantités de bismuth et d'étain. On concentre une goutte et on la traite par le chlorure de césium (35a, 48b).

Puis on évapore la solution, on redissout dans l'eau et l'on ajoute un peu d'acétate d'ammonium et d'iodure d'ammonium. Un précipité rouge indique le mercure (25a) (1). Si le cuivre est présent en quantité notable, le liquide jaunit et l'iode est mis en liberté. On le chasse par la chaleur et l'on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique. Une coloration jaune indique le sélénium; le tétraiodure de sélénium se précipite lentement en flocons rougeâtres (55b), qui commencent par une bordure enfumée autour de la goutte. Comme l'iodure cuivreux peut se déposer en même temps que lui, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique avec l'aide du chlorate de potassium, on chasse le chlore libre, et l'on essaye une partie de la solution pour le cuivre (23a ou c), le reste pour le sélénium avec le chlorure stanneux.

75. Précipitation des carbonates.

A la solution qui a été traitée par l'iodure d'ammonium (74b), on ajoute de l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium.

a. Il se précipite : manganèse, fer, chrome, aluminium, baryum, strontium, calcium, ainsi qu'une petite quantité de plomb. Les acides chromique et molybdique forment avec le baryum et le plomb des composés insolubles; on peut aussi rencontrer les acides phosphorique et arsénique unis à l'aluminium et au fer.

Le précipité est dissous dans une goutte d'acide azotique, le chrome oxydé à l'état d'acide chromique et le manganèse à l'état de peroxyde (40c) par ébullition avec du chlorate de potassium. La liqueur acide est essayée pour l'acide chromique au moyen de l'acétate de plomb (44b).

b. L'excès de plomb est enlevé à l'état d'iodure, puis, dans une portion, on recherche le calcium avec l'acide sulfurique (21a), l'aluminium avec le chlorure de césium (42a), le fer avec le ferrocyanure de potassium (43a).

c. Dans une autre portion, on recherche le baryum avec le fluosilicate d'ammonium (19b), le strontium avec le dichromate de potassium.

Pour une autre méthode permettant de distinguer baryum, strontium, plomb, calcium, voyez 83.

76. Précipitation des oxalates.

Ajouter de l'acide oxalique à la solution ammoniacale (75a) et aciduler par l'acide acétique.

(1) Parfois accompagné ou suivi de près par des écailles jaunes miroitantes d'iodure de plomb.

a. Il se précipite : zinc, cadmium, cobalt, nickel, ainsi que des traces de cuivre (1).

Les oxalates sont chauffés avec de l'acide sulfurique jusqu'à émission de fumées blanches. Un excès de soude caustique dissout l'oxyde de zinc, qui se reconnaît par addition de carbonate d'ammonium à la solution alcaline (13, a et b).

b. Le résidu est dissous dans l'acide acétique. Le cobalt est précipité par l'azotite de potassium (11 a), le nickel par l'azotite de potassium et l'acétate de plomb (12 a). Ou bien le cobalt et le nickel sont précipités à la fois par l'ammoniaque et le phosphate de sodium (11 c, 12 b), le précipité dissous dans l'acide acétique et essayé à l'aide du nitrite. L'erreur qui pourrait résulter de traces de cuivre se trouve ainsi écartée.

c. La liqueur provenant du traitement b peut contenir du cadmium et du cuivre.

On concentre, on acidule par l'acide acétique, on fait l'essai du cadmium par l'acide oxalique (14 b), du cuivre par l'azotite de potassium et l'acétate de plomb (23 a) ou des deux métaux à la fois par le thiocyanate ammoniac-mercurique (14 c).

77. Séparation des métaux alcalins d'avec le magnésium.

La solution résultant du traitement 76 c est évaporée, le résidu calciné, puis repris par l'eau chaude.

a. Le résidu peut contenir du glucinium et du magnésium. Dissoudre dans l'acide chlorhydrique, chasser l'excès de celui-ci, ajouter de l'alcali caustique et une goutte d'eau, évaporer et reprendre par l'eau. La solution alcaline contenant le glucinium est évaporée avec du chlorure d'ammonium, le résidu lavé à l'eau, dissous dans l'acide chlorhydrique et soumis à la recherche du glucinium (9) après expulsion de l'excès d'acide. Lorsqu'on a affaire à de petites quantités, il est avantageux d'ajouter un peu d'acétate de zinc.

Le magnésium se trouve (8 a) dans le résidu du traitement par l'alcali caustique.

b. On évapore la solution aqueuse. L'épuisement par l'eau froide laisse du carbonate de lithium, qu'on redissout dans une petite goutte d'acide chlorhydrique. On chasse l'excès d'acide, on dissout dans une petite goutte d'eau et l'on essaie par le fluorure d'ammonium (3 b).

c. On évapore encore une fois pour juger, s'il est possible de fractionner le résidu en deux portions. S'il en est ainsi, on fait l'essai du sodium dans une portion, par l'acétate d'urane (2 a et b) et, dans l'autre portion, celui du potassium par le chlorure platinique (4 a). Si ce fractionnement n'est pas faisable, il faut essayer à l'aide du fluosilicate d'ammonium ou du sulfate de bismuth (2 c et d).

(1) L'uranium modifie essentiellement la précipitation de plusieurs oxalates. Sa présence se reconnaît en traitant une petite goutte de la solution ammoniacale par l'azotate thalleux (59 b), évaporant, puis ajoutant de l'ammoniaque caustique qui ne dissout pas le composé uranique.

78. Recherche des acides.

a. Cet examen se trouve abrégé par l'essai qu'on a déjà fait pour les acides phosphorique et arsénique et aussi par la conclusion qu'on a pu tirer de la recherche des métaux (l'acide chlorhydrique est exclu par la présence de l'argent ou des sels mercuriels, l'acide sulfurique par celle du baryum, strontium, plomb, l'acide chromique par celle du plomb, etc.).

b. Dans la portion qui a servi à la recherche de l'ammoniaque (73 a), on peut déceler les acides chromique et vanadique en précipitant l'*acide vanadique* par un excès de sel ammoniac (43 a), et l'*acide chromique* par l'acétate de plomb (44 b). Les fines aiguilles du chromate de plomb peuvent être reconnues au milieu des sels plombiques fournis par plusieurs autres acides.

c. Les *acides tungstique* et *molybdique* se précipitent le mieux des solutions fortement acidulées, en présence d'un excès de sels ammoniacaux et d'une trace de phosphate de sodium (37 a, 38 b). Si l'acide tungstique accompagne l'acide molybdique, il ne reste qu'à l'isoler au moyen de l'acide nitrique (38 a).

d. Les *acides borique* et *silicique* peuvent toujours être séparés des métaux et des autres acides par distillation avec du fluorure d'ammonium et de l'acide sulfurique (39, 41 a); l'*acide borique* peut être encore séparé par sublimation avec du fluosilicate d'ammonium (41 b).

79. Élimination des acides phosphorique et arsénique.

Dans bien des cas, la présence de ces acides est embarrassante, parce que les réactions de bien des métaux se trouvent troublées par eux et qu'on les retrouve à presque toutes les phases de l'examen.

a. Pour s'en débarrasser, on peut se servir du *tungstate d'ammonium* ou de l'*acide stannique*, le tungstate ne s'emploie que pour de petites quantités d'acides phosphorique ou arsénique. On le dissout dans l'ammoniaque étendue avant de l'ajouter à l'échantillon, qui doit être fortement acidulé par l'acide azotique. Si l'on porte à l'ébullition, il s'engendre du phosphotungstate et de l'arséniotungstate d'ammonium insolubles. Il faut veiller à toujours avoir dans le liquide une quantité suffisante de sels ammoniacaux (car autrement on n'aurait que des acides phosphotungstique et arséniotungstique solubles), et à faire bouillir et évaporer avec un excès d'acide nitrique. Si l'opération a été conduite avec le soin voulu, l'acide azotique dissout les métaux, en fournissant une solution bien exempte d'acides arsénique, phosphorique et tungstique. Dans les cas douteux, il faut répéter l'opération avec une plus faible dose d'ammoniaque et de tungstate d'ammonium. On clarifie les solutions troubles en évaporant, puis reprenant le résidu par l'acide azotique étendu.

b. Pour de plus grandes quantités de matière, il y a lieu de préférer le traitement par l'*étain* et l'acide azotique. A l'échantillon, rendu fortement acide, on ajoute de petites rognures d'étain pur en feuilles (quatre fois le poids de la quantité présumée d'acide phosphorique). Au bout de quelques minutes, on

chauffe et l'on ajoute de l'acide azotique concentré, afin de convertir tout l'étain en acide métastannique insoluble. On évapore et l'on extrait les métaux au moyen de l'eau chaude (le bismuth avec l'acide azotique étendu). Lorsqu'on a affaire à l'acide phosphorique, cette méthode assure un succès complet. Lorsqu'il y a de l'acide arsénique, ce composé est partiellement réduit à l'état d'acide arsénieux, un peu soluble dans l'eau, et très notablement soluble dans les acides étendus. Comme il est capable de masquer certaines réactions (par exemple la précipitation de l'iodure de plomb), il faut évaporer et calciner sur la lame de platine, de manière à volatiliser tout l'acide arsénieux.

80. Séparation des métaux alcalins (potassium, sodium, lithium, rubidium, césium, thallium).

S'il est nécessaire, la solution est débarrassée d'acide sulfurique par le chlorure de baryum, on enlève l'excès de celui-ci avec du carbonate d'ammonium. On évapore alors avec l'acide chlorhydrique et l'on chauffe le résidu (sous un couvre-objet), afin de chasser le chlorure d'ammonium.

a. Pendant qu'il est encore légèrement chaud, le résidu est lavé à l'alcool. Pour de très petits échantillons, on peut recommander l'alcool amylique, qui est moins volatil et qui n'absorbe pas l'humidité de l'air ambiant.

On rassemble la solution alcoolique dans un coin du porte-objet et l'on chauffe le verre à quelque distance de ce point, afin d'éviter le grimpement et la dispersion du liquide. Si l'on a fait usage de l'alcool amylique, le résidu doit être chauffé au-dessus de 140° , en vue de chasser les alcools supérieurs qui peuvent gêner en rendant laiteuses les solutions dans l'eau.

b. On dissout dans une goutte d'eau, on essaye avec une trace d'iodure de sodium pour le thallium (6 b), puis on dépose une moitié du liquide sur un porte-objet verni, où l'on fait la recherche du lithium à l'aide du fluorure d'ammonium (3 b).

Pour déceler le rubidium et le césium, évaporer le restant de la liqueur, mettre le résidu au contact d'une goutte d'une solution saturée de chloroplatinate de potassium, et couvrir avec un petit verre de montre. Il se précipite immédiatement du chloroplatinate de césium en grains cristallins jaunes de 3 à 5μ (le sel thalleux presque insoluble mesure 1 à 2μ). Au bout de 2 minutes environ apparaissent des cristaux bien définis de chloroplatinate de rubidium mesurant de 10 à 15μ . Ils se séparent sur une étendue considérable dans la goutte de chloroplatinate de potassium.

c. Une portion du résidu épuisé par l'alcool est introduite dans une goutte de la solution de chlorure de platine (au $1/50^{\circ}$). Des octaèdres jaunes pouvant atteindre 70μ , indiquent le potassium (4 a). Le chloroplatinate de potassium reste longtemps dissous, en présence d'une grande quantité de sodium; aussi est-il prudent d'abandonner la goutte à une évaporation spontanée. Lorsqu'on humecte le résidu en soufflant dessus, on arrive à rendre distinctes même des traces de potassium.

Il est plus difficile de déceler une faible proportion de sodium. La réaction

2 a, qu'on peut d'ailleurs recommander pour son élégance et sa rapidité, est en défaut dans ces conditions. On s'en peut tirer par l'addition d'acétate de magnésium ou de zinc (2 b). — Une solution saturée d'antimoniate de potassium rend de grands services. On y ajoute quelques grains du mélange sec des chlorures de potassium et de sodium et l'on hâte la cristallisation à l'aide d'une petite goutte d'alcool (49 d).

81. Cas des solutions qui contiennent de l'acide chlorhydrique.

L'argent se trouve exclu. Dans le cas où l'on a employé l'eau régale comme dissolvant, il peut y avoir en dissolution du mercure et aussi du thallium; tous deux sont précipités par le chlorure stanneux.

Des solutions chlorhydriques ne contenant pas un excès d'acide, l'eau précipite des oxychlorures de bismuth, antimoine et tellure. L'acide stannique se précipite à l'ébullition, particulièrement lorsqu'on a ajouté de l'eau et du nitrate d'ammonium. — L'étain et le tellure se reconnaissent aisément à l'aide du chlorure de césium (35 a, 56 b).

L'acide titanique se précipite en même temps que l'acide stannique; il se colore en jaune brunâtre par le ferrocyanure de potassium et l'acide chlorhydrique étendu.

Pour établir la présence de l'étain, on réduit sur le zinc en ajoutant une goutte d'acide chlorhydrique, on lave la poudre métallique en la transportant sur un porte-objet, on dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on essaye par l'acide oxalique ou le chlorure d'or (34 a ou c).

La zircone ne se précipite pas. Voir le chapitre des éléments rares (152, 153).

a. On doit s'attendre à plus de difficultés, lorsqu'on a précipité une faible quantité d'antimoine avec une grande quantité de bismuth. Le moyen le plus sûr est de faire l'essai pour le bismuth avec l'oxalate ou le sulfate de potassium (48 a et c), puis de fondre avec un volume quintuple de nitre, jusqu'à ce que la perle soit réduite de moitié. On lave avec de l'eau chaude, on concentre et l'on précipite par le chlorure de sodium (49 d).

b. Une autre méthode, qui exige quelques précautions, est fondée sur la solubilité de l'oxyde antimonieux dans l'acide tartrique. Les oxychlorures sont chauffés avec de l'eau et un peu d'acide tartrique. L'antimoine se dissout en même temps qu'une petite quantité de bismuth, ce dernier à l'état de chlorure. On évapore, on chauffe avec une grosse goutte d'eau et l'on soutire celle-ci; il restera une pellicule d'oxychlorure de bismuth. On concentre, on ajoute une petite goutte d'acide chlorhydrique, on essaye avec le chlorure de césium et une trace d'iodure de potassium (49 a). Une coloration jaune du liquide et des cristaux jaune orangé indiquent l'antimoine. L'essai à l'aide des sels de baryum (49 c), proposé par M. Streng, n'est pas à recommander. Si l'on veut que celui-ci réussisse, il faut que les proportions des substances réagissantes soient ajustées rigoureusement.

82. Examen analytique des sulfates.

Les solutions contenant de l'acide sulfurique résultent des échantillons de roches qu'on a décomposés par les acides fluorhydrique et sulfurique, ou bien encore, de la fusion de quelques minéraux rares avec le sulfate monopotassique. Ces deux sujets seront développés dans des chapitres séparés. On se bornera à appeler une attention immédiate sur un trait frappant qu'offrent les solutions dans l'acide sulfurique, savoir la fréquente occurrence de résidus qui sont souvent d'une nature embarrassante. Beaucoup de sulfates sont aptes à donner des sels doubles, peu solubles dans l'eau ou dans les acides étendus, comme les sulfates doubles formés par le bismuth, le zirconium, le thorium et les métaux de la célite avec les sulfates alcalins ou avec ceux de divers métaux bivalents. D'autres sulfates, notamment ceux du groupe du baryum, qu'on rencontre fréquemment dans les résidus, se chargent de diverses impuretés, sulfates, nitrates et chlorures, et se trouveront par là profondément modifiés sous le rapport de leur forme et de leur couleur. Ainsi, par exemple, les sulfates de baryum et de strontium prennent une teinte jaune lorsqu'on les précipite de solutions riches en chlorure ferrique. En même temps, leur solubilité est accrue et le rapport de leurs solubilités modifié. On peut ainsi reproduire toutes les variétés des cristaux de barytine et de célestine, le sulfate de baryum apparaissant alors en cristaux tout à fait aussi gros que ceux du sulfate de strontium (20-40 μ). Dans les mêmes circonstances, le sulfate de calcium se modifie à tel point qu'il est rendu parfois absolument méconnaissable. Ses prismes obliques et macles si caractéristiques (21 a) se réduisent à des carrés ou granules insignifiants (10-20 μ) qu'il est facile de prendre pour des sulfates de strontium ou de baryum. Des effets semblables sont produits par les chlorures d'aluminium et de chrome. L'ébullition avec une solution diluée d'acétate d'ammonium précipite les sesquioxides et rétablit les formes habituelles du sulfate de calcium.

83. Méthode pour distinguer les sulfates du groupe du baryum (baryum, strontium, plomb, calcium).

Laver rapidement le mélange des sulfates, puis chauffer avec une grosse goutte d'eau; soutirer le liquide et le concentrer; il se séparera des cristaux de gypse, qui acquerront une taille considérable, si l'on met de côté le porte-objet pour quelques heures. Pendant ce temps, on répète deux ou trois fois le traitement avec l'eau, en vue de concentrer les sulfates moins solubles et aussi d'éliminer entièrement les sulfates alcalins et l'acide sulfurique libre. On fait alors bouillir avec de l'acide chlorhydrique pur de densité 1,12, on soutire le liquide et l'on concentre. Le sulfate de strontium cristallise le premier; il est suivi par le sulfate de plomb; à la fin il se sépare de longues aiguilles de gypse. Une seconde ébullition avec l'acide chlorhydrique fournit habituellement des sulfates de strontium et de plomb, accompagnés par les rhombes et bâtonnets beaucoup plus grands du chlorure de plomb (22 a).

Le sulfate de strontium apparaît, dans ces circonstances, en carrés et rectangles de 4-10 μ (fig. 72), le sulfate de plomb en hexagones oblongs mesurant 12-30 μ . Les cristaux du chlorure de plomb sont trois fois plus grands. Lorsqu'ils apparaissent, ajouter une trace d'iodure de potassium (22 b). Si le sulfate de strontium était masqué par une grande quantité de sels de plomb, ces derniers seraient extraits à l'aide d'un alcali caustique et le plomb précipité à l'état de carbonate (22 d) au moyen du carbonate monosodique.



Fig. 72. — Sulfate de strontium cristallisé de sa solution dans l'acide chlorhydrique (200 diam.).

Quant au sulfate de baryum, des traces seulement s'en dissolvent dans l'acide chlorhydrique de moyenne concentration. Lorsqu'on a enlevé le plomb et la plus grande partie du strontium, il faut mêler le résidu desséché avec trois fois son volume de carbonate de sodium, fondre le tout sur un fil de platine, lessiver à l'eau, dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et faire l'essai pour le baryum à l'aide du fluosilicate d'ammonium (49 b).

84. Traitement du mélange des sulfates de bismuth, de calcium et de sodium.

Si la liqueur renferme du sulfate de bismuth, les prismes et aiguilles de gypse sont associés à des grains ou disques qu'on peut confondre avec le sulfate bismuthico-potassique (1 c). De nouvelles complications sont produites par la présence du sodium. Même un œil exercé n'arrivera pas à distinguer de petits cristaux de gypse d'avec ceux du sulfate bismuthico-sodique (2 d). Cette difficulté ne peut être levée en chauffant avec de l'eau, et on ne peut non plus utiliser la recristallisation d'une solution dans l'acide chlorhydrique. Le bismuth se précipite le plus rapidement à l'état d'oxyiodure rougeâtre (48 d), si l'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique et si l'on ajoute de l'iodure d'ammonium et de l'eau. De la solution jaunâtre, on peut retirer des cristaux normaux de gypse par concentration. Le sodium se reconnaît aisément après évaporation et calcination du résidu (2 a). — Les complications qui résulteraient de la présence des métaux de la cérîte, seront étudiées dans le chapitre sur les éléments rares (152, 153).

II. APPLICATION DE L'ANALYSE MICROCHIMIQUE A L'EXAMEN DES EAUX

85. Examen des eaux.

Pour un examen préliminaire de l'eau, l'analyse microchimique offre un grand avantage en épargnant du temps et dispensant d'appareils encombrants et compliqués. Pour une analyse habituelle, il suffira, en général, de 40^{cc} environ d'eau, et un tel examen, y compris l'évaporation de l'eau, pourra se faire en deux heures environ.

Supposons qu'on veuille rechercher dans l'eau les éléments suivants : potas-

sium, sodium, calcium, magnésium, fer, plomb, chlorures, phosphates, sulfates, carbonates, ammoniacque, azotites.

On concentre par évaporation une portion *a* de 20^{cc} environ de manière à la réduire à 1^{cc}; une autre portion *b* de 10^{cc} est soumise au même traitement après addition de deux gouttes d'acide azotique; une troisième portion *c* est traitée de même après addition d'un peu d'alcali caustique.

a. Une goutte de liquide concentré *a* est acidulée par l'acide nitrique et soumise à une concentration plus avancée sur un porte-objet. S'il y a du *sulfate de calcium*, on le reconnaît immédiatement (21 *a*).

A cette même goutte, on ajoute du nitrate de thallium pour reconnaître les *chlorures*.

On évapore en un même point deux ou trois petites gouttes, en ajoutant un granule d'acétate de calcium. Le résidu est recouvert d'une couche d'une solution tiède de gélatine et l'on met de côté le porte-objet dans un lieu frais, pendant un quart d'heure. Puis on étend sur la gelée une goutte d'acide chlorhydrique qui va bientôt y pénétrer en dégageant des bulles d'*anhydride carbonique*, si l'eau renferme des carbonates solubles (40 *b*).

Si l'analyste dispose d'un appareil à force centrifuge (1), on pourra modifier l'essai de manière à y comprendre les bicarbonates et l'acide carbonique libre. On commence par ajouter à de l'eau distillée, de l'acétate de calcium et de l'ammoniacque, on turbine le mélange afin de précipiter des traces de carbonate de calcium. On verse alors dans un tube à essai un échantillon de l'eau, on y ajoute 2 ou 3^{cc} du réactif clarifié, et l'on turbine de manière à accumuler le carbonate de calcium sous forme d'une couche mince fortement adhérente au fond du tube. Ce dépôt peut être accéléré, si l'on a soin de chauffer légèrement le tube avant le turbinage. On jette l'eau, on étend un peu de gélatine sur la pellicule du précipité, puis, après solidification de la gelée, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Une grosse goutte est acidulée par l'acide acétique, évaporée, le résidu traité par l'eau distillée, et la solution décantée est concentrée jusqu'à ce qu'elle soit réduite à une petite goutte. On recherche dans cette goutte le *potassium* à l'aide du tétrachlorure de platine (1 *a*), puis le *magnésium*, avec le phosphate de sodium et l'ammoniacque (8 *a*).

(1) Ces appareils centrifuges, dont l'emploi commence à se répandre dans les laboratoires, peuvent rendre des services en permettant d'effectuer rapidement, au sein d'un liquide, le dépôt de fines particules solides en suspension dans celui-ci, comme un précipité chimique, des bactéries ou autres éléments figurés; on les applique notamment, avec succès, à la récolte des sédiments urinaux. Les appareils se composent d'un disque horizontal mobile autour d'un axe vertical, et à la périphérie duquel sont suspendus par des tourillons tangentiels à celle-ci, un certain nombre d'étuis cylindriques en métal, bouchés par le bout inférieur, et destinés à recevoir chacun un petit tube à essai. Lorsque l'appareil est au repos, les étuis occupent une position verticale, mais, si l'on fait vivement tourner le plateau, ils tendent à prendre une position horizontale, suivant un rayon du plateau, l'extrémité fermée étant tournée en dehors. Dans ces conditions, les substances placées dans le tube s'y rangeront par ordre de densités, et cet effet se montre proportionnel au carré de la vitesse angulaire de rotation. Parmi ces appareils, nous avons remarqué celui construit par la maison R. Muencke.

On fait la même préparation sur une autre grosse goutte, et, dans la petite goutte qui en résulte, on recherche le *sodium* avec l'acétate d'urane (2 a); si l'essai ne réussit pas, ajouter un peu d'acétate de magnésium (2 b).

b. Deux ou trois petites gouttes de la portion b sont concentrées en un même point d'un porte-objet, additionnées d'une gouttelette d'acide azotique et de quelques grains de molybdate d'ammonium qu'on fait dissoudre en chauffant doucement. S'il y a des *phosphates*, on trouvera sur les bords de la goutte des grains sphéroïdaux de phosphomolybdate (52 b). Il faut éviter de faire bouillir, ce qui pourrait amener la formation de silicomolybdate (39 b).

Dans une autre goutte du même liquide, on recherche le *fer* à l'aide du ferrocyanure de potassim.

Puis, on dépose autour de la goutte un fil de métal ou de verre courbé en anneau, on ajoute au liquide un excès de soude et l'on couvre le tout d'un porte-objet dont la face inférieure a été mouillée d'une goutte d'acide chlorhydrique. On chauffe doucement, jusqu'à ce qu'il commence à apparaître une fine buée sur la lame supérieure, on laisse refroidir une demi-minute environ, on enlève la lame supérieure, on mélange la goutte d'acide chlorhydrique avec les gouttes de buée qui l'environnent, on ajoute une trace de chlorure platinique, et l'on abandonne à l'évaporation spontanée. Des octaèdres jaunes indiquent la présence de l'ammoniaque (53 b).

c. Deux ou trois gouttes de la portion c sont concentrées sur un même point d'une lame. On y ajoute une trace d'iode de potassium et quelques grains d'amidon; enfin on touche la préparation avec un fil de platine trempé dans l'acide sulfurique. Les grains d'amidon prendront une teinte qui varie du violet grisâtre au bleu noirâtre suivant la proportion d'azotite présent.

Ce qui reste en plus des trois portions est versé dans une petite capsule à évaporation, et l'on a soin de dissoudre le sulfate de plomb en chauffant avec un peu d'acide acétique et d'acétate d'ammonium. Au cours de la concentration finale sur un porte-objet, on ajoute un peu d'azotate de cuivre et, après refroidissement, une goutte d'une solution saturée d'azotite de potassium et un grain d'azotate de thallium. Des cristaux cubiques, dont la nuance varie de l'orangé foncé au noir, indiquent la présence du *plomb*.

III. EXAMEN DES MINÉRAIS, RECHERCHE DES MÉTAUX PRÉCIEUX

86. Examen des minerais.

L'examen des minerais qui renferment du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine, offre quelques particularités qui réclament une mention spéciale.

a. On les traite d'abord par l'acide azotique concentré et l'on isole par sublimation les oxydes d'arsenic et d'antimoine (69). S'il y a en outre du mercure, on le reconnaîtra aussi à cette période de l'examen. Le résidu est traité par l'acide azotique; il reste comme résidu du sulfate de *plomb*, mélangé de sulfate de baryum et autres impuretés insolubles.

b. Si l'on avait traité la solution à la façon habituelle, on aurait observé des réactions anormales dues à la présence des arsénates.

En traitant par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium, le fer se précipite à l'état d'arséniate ferrique, le manganèse, le cobalt, le nickel et le zinc, sous forme d'arsénates doubles ammoniacaux, cristallisés, $\text{AsO}_4\text{M AzH}_4$, $6\text{H}_2\text{O}$, qu'il est impossible de distinguer d'avec les arsénates ammoniaco-calcique ou magnésien (51 a), et qui se déposent du reste en même temps qu'eux. Le cobalt et le manganèse peuvent être séparés des autres métaux sous forme de peroxydes insolubles, en chauffant le mélange des azotates jusqu'à décomposition et épuisant la masse par l'acide azotique étendu, le nickel et le cuivre peuvent être isolés à l'état d'azotites triples (12 a, 23 a). Une séparation ultérieure peut se faire par réduction à l'aide du fer ou du zinc. Le zinc peut se reconnaître, soit en chauffant l'arséniate ammoniaco-zincique avec du carbonate de sodium (13 a), soit en évaporant avec de l'acide chlorhydrique, et sublimant les chlorures (70), soit en réduisant sur une rognure de tôle (avec une goutte d'acide chlorhydrique) et reprenant ensuite par la soude caustique et l'eau oxygénée, ou encore sublimant.

Pour les minéraux complexes renfermant beaucoup d'arsenic, on doit préférer le traitement de la solution b, par l'étain métallique (79 b).

87. Recherche des métaux précieux.

Il semble qu'il soit facile d'extraire l'or et le platine par l'eau régale, de rechercher le platine avec le chlorure de césium, l'or avec le chlorure stanneux et de faire cristalliser le chlorure d'argent de sa solution ammoniacale. Après quelques essais sur des minerais pauvres, on a trouvé que seul, l'essai pour l'argent fournit des résultats dignes de confiance. Parfois même on rencontre ici une sérieuse difficulté au début, l'or natif à 50 p. 100 d'argent se montrant très réfractaire vis-à-vis des dissolvants.

De petites quantités d'or et de platine semblent jouer le mauvais tour de se cacher pendant que le chlore et l'excès d'acides se dégagent. Il est probable qu'il s'engendre des chloraurates et chloroplatinates insolubles dans les acides étendus. Au lieu d'essayer des épuisements répétés par l'acide chlorhydrique, il est préférable de tourner la difficulté en se servant du *traitement par la voie sèche*.

a. Le minéral (par exemple un quartzite aurifère riche en pyrites), est broyé en poudre suffisamment fine. On en dépose un ou deux grammes dans un petit creuset de porcelaine, on humecte avec de l'acide azotique concentré et l'on chauffe, en portant lentement la température jusqu'au rouge naissant. Le résidu est mélangé avec deux fois son volume de borax et fondu dans une petite cavité pratiquée dans un morceau de charbon de bois, avec 0^{sr},2 environ de plomb, enfoncé au milieu de la masse. La flamme du chalumeau doit être conduite de telle sorte que la masse fondue soit retournée plusieurs fois sur elle-même. On arrive ainsi à incorporer dans le bouton principal les petits globules de plomb

qu'engendre la fusion à la flamme oxydante. La scorie est éliminée en martelant la masse entre plusieurs doubles de papier.

L'affinage se fait avec une flamme de chalumeau à pointe fine, dans un trou peu profond creusé dans un morceau de craie. Lorsque le bouton est réduit au quart environ de ses dimensions primitives, on le laisse refroidir, on le détache, on le débarrasse des fragments de craie et de litharge en le martelant et le frottant entre du papier. L'opération complète de la fusion et de l'affinage exige au moins 10 à 15 minutes.

b. Pour faciliter la désagrégation par l'acide azotique, on aplatit le bouton dans le mortier d'Abich. Le plus souvent on peut se dispenser de désagréger complètement. On voit sous l'action de l'acide, la surface noircir rapidement et des parcelles denses et de couleur foncée se séparer. La solution est alors soutirée, le plomb lavé à l'eau chaude en même temps qu'on le frotte doucement avec un fil de platine. Ces eaux de lavage sont mises de côté après qu'on en a séparé l'or en parcelles noirâtres qu'elles tiennent en suspension. Cette solution est évaporée avec de l'acide sulfurique, et, du résidu, on extrait par l'eau chaude du sulfate d'argent. S'il y a beaucoup d'argent, cette solution, après concentration, déposera des octaèdres orthorhombiques transparents de *sulfate d'argent* SO^4Ag^2 . On essaye alors avec le dichromate de potassium (7 b). Si la liqueur est pauvre en argent, on essaie à l'aide d'une trace de chlorure d'ammonium et d'un excès d'ammoniaque (7 a).

c. Les particules noires doivent être essayées pour l'or et pour le platine. On dissout dans une goutte d'eau régale, on chasse l'excès de celle-ci, on ajoute une petite goutte d'eau et un granule de chlorure de rubidium. Si l'or est prédominant, il se sépare des prismes clinorhombiques jaunes de *chloraurate de rubidium*, $\text{AuCl}^3\cdot\text{RbCl}$, que suivent de petits octaèdres jaune brunâtre de *chloroplatinate de rubidium*. Dans le cas où le platine est présent en quantité considérable, ces octaèdres apparaissent les premiers. Si l'essai pour l'or ne réussissait pas, ajouter un granule d'azotate ou de sulfate de thallium (26 b). — En procédant de cette façon, on arrive aisément à reconnaître l'or dans un minerai qui en renferme 30^{es} à la tonne, si l'on opère sur 1^{re} de substance. Pour le platine, on doit rapporter la limite de sensibilité au dixième environ de cette teneur.

IV. EXAMEN MICROCHIMIQUE DES ROCHES

Pour l'examen des échantillons de roches, on demande généralement les services de l'analyse microchimique, lorsque les déterminations fondées sur des preuves cristallographiques ou physiques sont difficiles ou non absolument sûres. Pour des recherches de cette nature, on combine les réactions microchimiques avec les caractères cristallographiques et physiques des minéraux. Cette circonstance expliquera les allusions fréquentes que nous ferons à ces propriétés au cours des pages suivantes.

1. EXAMEN DES LAMES TAILLÉES

88. Nettoyage.

Les lames toutes taillées constituent un mauvais sujet d'étude; il vaut mieux les préparer soi-même spécialement pour cet objet. Si, cependant, on ne pouvait faire autrement, on procéderait comme il suit. On enlève d'abord la mince lamelle couvre-objet en chauffant la préparation, et poussant de côté la lamelle. Ceci doit être fait avec le plus grand soin et d'un mouvement sûr, si l'on ne veut pas déchirer en petits fragments la mince tranche de roche. La préparation ainsi découverte est essuyée alors qu'elle est encore un peu chaude, avec un tampon de coton imbibé de térébenthène, puis avec un linge humecté d'alcool. Finalement, on rince à l'eau qui doit laisser un enduit uniforme sans stries. Dans le cas où les fragments de préparation sont souillés de graisse, je préfère les pousser encore chauds sur une bande de feuille de platine et effectuer le nettoyage en les portant au rouge sombre. Cette méthode sommaire ne peut être employée lorsqu'il y a des carbonates à rechercher.

89. Essai des minéraux durs.

Lorsqu'on use à la meule une esquille de roche en vue de l'examen microscopique, on doit commencer à polir, lorsqu'on voit apparaître un bon nombre de points translucides. Ordinairement à cette période, la masse principale de l'échantillon se montre à peu près opaque. Pour des spécimens de cette sorte, l'épaisseur peut être portée à 0,15-0,20^{mm}, dans le cas de variétés de roches de couleur foncée, et à 0,20-0,30^{mm}, dans le cas de celles de couleur claire. Pour doucir et donner un commencement de polissage, il est commode d'employer une plaque de fonte qui a déjà servi plusieurs jours de meule à user. Le douci se donne en frottant avec de l'émeri fin humecté d'eau de façon à former une bouillie claire. Lorsqu'on veut passer au polissage, on enlève presque tout l'émeri en épongeant, puis frottant avec un morceau de verre plat et ajoutant une grande quantité d'eau. Si le *quartz* est présent, on verra bientôt apparaître des points blancs isolés. L'ordre suivant lequel les minéraux constituants prennent le poli, dépend de leur dureté et presque autant de leur élasticité, ainsi que de l'absence de clivages. Tout d'abord se montrent les *spinelles* et le *zircon*, suivis de près par la *tourmaline*, qui peut, par cet artifice, se reconnaître du premier coup et se distinguer aisément d'avec la *hornblende* brun foncé et la *biotite*. Bientôt après, le *quartz* devient brillant en même temps que la *cordiérite* et les *grenats*. La *calcédoine* et le *jaspé* prennent le poli à peu près au même moment que le quartz, tandis que l'*opale* commune, l'*olivine*, le *rutile*, la *magnétite*, la *chromite*, l'*hématite* et la *pyrite* ne viennent qu'ensuite.

Les *grenats* sont généralement gercés de profondes fissures; l'*olivine* offre une apparence poussiéreuse; à la loupe, elle paraît raboteuse. Le *rutile*, la *magnétite*, etc., possèdent un éclat métallique, mais qui n'est pas aussi brillant qu'on pourrait le penser d'après l'aspect extérieur des cristaux.

Les *pyroxènes* viennent ensuite, après un intervalle marqué; l'*augite* ordi-

naire se reconnaît aisément à ses fissures et à la forme rectangulaire ou octogonale de ses sections transversales. Un peu plus tard vient l'*épidote* et, tout à fait à la fin, la *hornblende*.

Quant aux variétés de *feldspaths*, il est presque impossible de les polir sur le fer; pour y arriver, on peut employer une plaque de zinc et de la poudre de verre ou de pierre ponce.

L'examen courant se fait à l'aide d'une loupe de poche; si l'on voulait faire une étude plus approfondie, on se servirait du microscope avec un faible grossissement (20 à 50 diamètres), en donnant à l'échantillon une inclinaison convenable, de manière à produire une réflexion brillante.

90. Attaque des plaques polies.

Un poli semblable à celui d'un miroir peut être obtenu en frottant avec du rouge d'Angleterre (oxyde ferrique) sur un morceau de bois à grain fin, ou encore sur une plaque qu'on se procure en coulant un mélange à parties égales de gomme-laque et de résine. On emploie peu d'eau et on continue à frotter jusqu'à ce que la surface soit sèche.

On a souvent besoin d'échantillons ainsi polis pour prendre connaissance, sur une plaque de roche, de la distribution de fines parcelles attaquables aux acides. En ce cas, on monte le spécimen sur un large porte-objet et on dépose ce dernier, la roche en dessous, de façon qu'il serve de couvercle à un cristalliseur peu profond, chargé d'acide chlorhydrique concentré et de quelques fragments de chlorure de calcium desséché. Une demi-heure d'exposition dans ces conditions suffit pour attaquer l'olivine; pour le labrador, une heure est nécessaire. On trouve sur les minéraux décomposés de petites gouttes de solutions saturées, on les aspire à l'aide de tubes capillaires pour les soumettre à un examen séparé.

Si l'on a, ce qui est plus fréquent, seulement en vue d'attaquer la roche, il suffira de traiter par l'acide chlorhydrique fort, en s'aidant d'une douce chaleur. Après avoir lavé et séché, on examine l'échantillon à un faible grossissement, d'abord à plat sur la platine, puis sous une inclinaison convenable.

91. Essai des carbonates.

Les carbonates, disséminés dans une roche, se reconnaissent en déposant sur l'échantillon une goutte d'eau, couvrant, puis déposant une goutte d'acide au contact du couvre-objet et plaçant une étroite bande de papier à filtre au bord opposé. A mesure que l'eau est aspirée, l'acide s'insinue entre la roche et la lamelle, en dégageant des bulles d'acide carbonique qui sont aussitôt arrêtées par celle-ci. — On a décrit, dans la première partie, un procédé plus compliqué (40 b).

92. Coloration des échantillons attaqués. Choix de la matière colorante.

La silice des minéraux décomposés par les acides peut se colorer par les couleurs d'aniline. La *fuchsine* qui a été indiquée par l'auteur, en 1871, et une seconde fois par lui-même, en 1882, puis par M. Haushofer en 1883, est devenue

d'un usage général. Son pouvoir colorant est très grand et sa teinte rouge violacé ressort avec un vif contraste vis-à-vis des minéraux voisins. Cependant, on doit l'abandonner, parce qu'elle n'est pas solide à la lumière en présence du baume du Canada et qu'elle est sujette à donner des enduits accidentels partout où la surface des échantillons n'est pas parfaitement doucie. Le *vert malachite* est exempt de ces défauts, tout en possédant un pouvoir colorant supérieur à celui de la fuchsine; il est très soluble, même dans l'eau froide. Le *bleu de méthylène* s'en approche beaucoup comme pouvoir tinctorial et solubilité, mais il n'est pas parfaitement exempt du défaut de fournir des enduits accidentels.

La *safranine* du commerce (tolusafranine) est moins soluble que les précédents. Elle exige de l'eau chaude pour se dissoudre et ne donne pas des colorations aussi vives que le bleu de méthylène. Ce défaut est compensé par l'absence d'enduits accidentels.

La chrysoidine et le brun Bismarck ne conviennent pas pour teindre la silice. Les colorations sont faibles et ne résistent pas aux lavages à l'eau chaude.

93. Technique de la coloration.

Si l'on veut obtenir une coloration avec le maximum d'effet, les spécimens doivent être très minces (0,04-0,08^{mm}), et il faut avoir grand soin, en les finissant, d'effacer les rayures et rugosités granuleuses produites par la meule.

Les roches basiques sont attaquées par l'acide chlorhydrique concentré; les roches acides (porphyres, syénites, la plupart des granites) exigent l'acide sulfurique concentré chaud. Les échantillons attaqués sont lavés rapidement, recouverts d'une solution saturée de matière colorante et abandonnés à eux-mêmes pendant un quart d'heure. L'addition d'une trace d'ammoniaque et au besoin l'élévation de la température sont des moyens utiles pour faciliter la teinture. Après qu'on les a brossés et lavés à l'eau chaude, les échantillons sont prêts à être examinés à l'état humide ou encore montés dans le baume de Canada.

On peut remédier à la présence des enduits accidentels en versant de l'acide chlorhydrique sur les échantillons et les lavant rapidement dans une grande quantité d'eau.

94. Comment se comportent les minéraux vis-à-vis de la matière colorante.

L'orthose, l'albite, l'oligoclase, l'augite, la hornblende, l'épidote et le grenat, lorsqu'ils ne sont pas altérés naturellement, ne se colorent pas; même l'acide sulfurique n'a que peu d'action sur eux. Les fissures et les inclusions vitreuses renfermées dans ces cristaux ressortent alors avec un vif contraste.

Le labrador, la leucite et l'olivine sont généralement colorés fortement sur les bords des cristaux, faiblement au centre.

La cordiérite se comporte comme le labrador. Par l'attaque et la teinture, on la distingue promptement d'avec le quartz, car, dans ce dernier, il n'y a que les fissures qui soient imprégnées de couleur.

Parmi les serpentines, certaines variétés se colorent sans qu'on ait besoin de les attaquer; d'autres variétés demandent à être attaquées par l'acide chlorhydrique. Parfois on fait ainsi apparaître un magnifique réseau sur des échantillons d'apparence homogène (fig. 73).



Fig. 73. — Serpentine jaune de Snarum (Norvège), attaquée par l'acide chlorhydrique et colorée par le vert malachite (60 diam.).

Les schistes chloriteux ou micacés se colorent sans attaque préalable, la solution de matière colorante pénétrant entre les lamelles. La même remarque s'applique aux talcschistes et à certaines variétés de stéatite. On peut recommander une solution aqueuse de safranine moyennement concentrée, pour mettre à nu la structure de ces roches. S'il arrivait que les rugosités de la

surface fussent surchargées de matière colorante, on y étendrait une goutte d'acide chlorhydrique et l'on rincerait abondamment à l'eau froide.

L'anorthite, la néphéline, l'éléolite, la sodalite et les autres minéraux qui fournissent promptement de la silice gélatineuse, se colorent vivement, même par la safranine, après traitement préalable à l'acide chlorhydrique.

95. Comment se comportent les roches vis-à-vis de la matière colorante.

Le magma fondamental des roches ignées est généralement coloré plus promptement que les cristaux qui s'en sont séparés. Souvent la teinte la plus vive s'observe au contact des cristaux avec le magma, parce que, suivant ces plans de contact, la roche est plus pénétrable et par suite plus altérable.

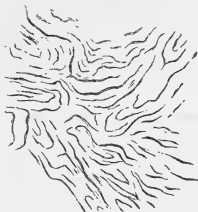


Fig. 74. — Porphyre vitreux de Denver (Colorado), attaqué à chaud par l'acide sulfurique et coloré par le vert malachite (90 diam.).

Dans les *porphyres vitreux* et les *rhyolites* d'apparence homogène, le traitement avec l'acide sulfurique concentré et la coloration par le vert malachite révélera souvent des fissures perlitiques et des traînées fluidales (fig. 74).

Les roches basiques anciennes doivent être colorées à deux reprises, la première fois après traitement par de l'acide chlorhydrique de densité 1,12, la seconde fois après qu'elles ont été attaquées par un acide plus concentré.

Le basalte se colore rapidement lorsque les minéraux du groupe de la

néphéline prédominant dans le magma (*néphélinites*, etc.), ou encore lorsque celui-ci est principalement formé d'un verre basique.

96. Essai pour l'acide phosphorique.

Pour les *phosphates*, la précipitation à l'état de phosphomolybdate d'ammonium peut être appropriée de manière à fournir une réaction localisée.

On doit ajouter à la solution ordinaire une forte dose de molybdate d'ammonium et d'acide azotique afin d'assurer une réaction rapide. On doit éviter de chauffer, ce qui pourrait amener la précipitation de silicomolybdate. Les petits cristaux d'apatite contenus dans la lame de roche sont entièrement dissous et leur acide phosphorique est immédiatement précipité. Les échantillons ainsi traités offrent l'apparence d'avoir été soumis à un réactif colorant. En réalité, il n'y a pas là de coloration proprement dite, mais précipitation localisée sur un espace très restreint.

97. Essai pour le potassium et l'aluminium.

On doit faire mention de deux autres essais localisés, pour le *potassium* et pour l'*aluminium*. Mais ils sont trop fastidieux pour être d'un usage courant.

Après avoir été soigneusement nettoyées, les plaques de roches sont exposées pendant une heure, dans une boîte de plomb, aux vapeurs d'acide fluorhydrique émises par un mélange légèrement chauffé de fluorine et d'acide sulfurique. Ensuite on les soumet à des vapeurs d'acide sulfurique dans un creuset de platine. On y verse seulement quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et l'on dépose sur celui-ci une épaisse couche d'amianté afin d'éviter les projections. Pour une raison analogue, on couvre le creuset avec une plaque de carton d'amianté. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'on ne voie plus s'échapper de fumées; les échantillons sont alors prêts à servir à la recherche du *potassium*. Ceci se fait à l'aide d'une solution de chlorure platinique additionnée de son propre volume d'alcool. Des colorations jaunes apparaissent immédiatement; au bout d'une demi-minute, elles sont entièrement développées. On lave à l'alcool méthylique.

Les préparations qui doivent servir à l'essai pour l'aluminium, doivent être, après avoir subi la fumigation d'acide sulfurique, immergées pendant deux minutes environ dans l'ammoniaque étendu, puis mises de côté pour être séchées à l'air. L'essai se fait en colorant par une solution aqueuse de rouge Congo, puis lavant copieusement à l'eau froide (42 c).

98. Désagrégation des roches.

Une décomposition fractionnée des roches peut rendre, dans bien des cas, d'excellents services.

Pour les effets produits par les acides chlorhydrique et sulfurique sur les éléments les plus habituels des roches, voir 94 et 95.

Pour des traitements ultérieurs, on peut se servir de l'acide fluosilicique

(Boricky) ou de mélanges de fluorure d'ammonium et d'acide chlorhydrique; pour les décompositions rapides, il y a lieu d'employer l'acide fluorhydrique pur ou mélangé d'acide chlorhydrique concentré.

L'acide *fluosilicique* agit lentement comme dissolvant, il convient pour les attaques superficielles, mais non pour les désagréations.

Même avec des mélanges de *fluorure d'ammonium* et d'acide chlorhydrique, la patience de l'expérimentateur peut être mise à une dure épreuve pour quelques variétés de roches basiques.

L'acide *fluorhydrique* donne des résultats satisfaisants vis-à-vis de la plupart des roches. Pour les variétés réfractaires, on accélère son effet par l'action de l'acide chlorhydrique; pour les variétés acides, on le retarde par l'addition d'eau.

La plaque de roche est déposée sur un porte-objet verni au baume de Canada, et couverte d'une grosse goutte du dissolvant. On protège la lentille frontale du microscope au moyen d'une petite rondelle de couvre-objet fixée à l'aide d'une goutte d'eau ou de glycérine.

99. Comment se comportent les minéraux et les roches vis-à-vis des dissolvants.

a. Le *quartz* est rapidement corrodé par l'acide fluorhydrique.

On voit le *feldspath* décroître et se troubler en devenant d'un blanc opaque par suite d'incrustation de fluosilicates et fualuminates presque insolubles.

L'*olivine* devient raboteuse et rugueuse. Elle est cependant attaquée bien plus lentement par l'acide fluorhydrique que par l'acide chlorhydrique.

Le *grenat*, l'*idocrase*, la *cordiérite*, la *chlorite*, le *talc* et le *mica* sont rendus opaques plus lentement, mais sans beaucoup de diminution.

Un *magma vitreux* s'attaque parfois avec une grande violence; lorsqu'il est dévitrifié, il résiste généralement plus longtemps que les cristaux de *feldspath*.

L'*épidote*, l'*augite* et la *hornblende*, ressortent alors avec un vif relief, tandis que les éléments qui les entourent sont devenus troubles ou presque opaques.

b. La coupe est alors lavée avec quelques gouttes d'eau et transportée sur une bande de feuille de platine. On soutire l'eau, on humecte avec une goutte d'acide sulfurique concentré, et en chauffant, on chasse le fluorure de silicium. Ce traitement est répété jusqu'à ce qu'on aperçoive des fumées blanches d'acide sulfurique. Il faut prendre garde à ne pas briser la coupe en la chauffant trop brusquement, parce que celle-ci est collée en partie au platine par les sulfates anhydres.

On la détache en chauffant avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis faisant bouillir doucement avec de l'eau acidulée jusqu'à disparition de toutes les substances insolubles.

Les roches à gros grains sont susceptibles de s'émietter au cours de cette opération, parce que beaucoup de leurs éléments offrent des plans de clivages.

Les variétés à grains fins émettent une poussière qui se dépose bientôt sous forme de précipité blanchâtre. Celui-ci renferme des minéraux du groupe du spinelle et du groupe de l'andalousite, la tourmaline, l'épidote, et comme élé-

ments prédominants, l'*augite* et la *hornblende* (fig. 75). On trouve bien des cristaux absolument intacts et montrant tous les détails cristallographiques de l'espèce. Par une application judicieuse de ce traitement, contrôlée par le microscope et aidée au besoin par des séparations au moyen des liquides de grande densité, on peut se procurer d'excellents matériaux pour les déterminations optiques et chimiques.

Par une digestion répétée avec l'acide fluorhydrique, on arrive à isoler complètement certains minéraux accessoires, comme la *staurotide*, le *disthène*, la *tourmaline*, le *zircon*.



Fig. 75. — Cristaux de pyroxène *augite* isolés par l'acide fluorhydrique, du basalte de Steinsberg, près Suhl (Thuringe) (300 diam.).

100. Isolement des cristaux de feldspath tirés d'une coupe.

Par malheur, la classification habituelle des roches cristallines est fondée principalement sur la distinction des diverses variétés de *feldspath*. Aussi, une méthode expéditive et sûre pour les isoler serait-elle d'une grande valeur. Pour l'instant, on ne peut que trier des fragments de roche réduite en poudre grossière, ou faire des attaques sur des échantillons vernis. Il n'est nullement facile de dire si le cristal destiné à être corrodé a été parfaitement nettoyé par grattage. On trouvera utile de peindre le cristal avec une solution de dextrine colorée avec de l'encre rouge. Lorsqu'elle est sèche, l'enduit est ajusté avec une aiguille aiguisée en lancette, l'échantillon est revêtu d'une mince couche de baume de Canada et séché à l'étuve. Après cette préparation, le cristal peut être dénudé au moyen de l'aiguille avec toute la précision désirée.

2. EXAMEN DES ROCHES EN POUDRE

101. Essai des minéraux durs.

De petits éclats de roche sont broyés à l'état de poudre grossière. On peut trier les grains de quartz, de tourmaline, de feldspath, etc., à l'aide d'une bonne loupe de poche ou du microscope avec un faible grossissement. Cette opération se fait avec une aiguille trempée dans la glycérine, à laquelle les grains adhèrent par contact. On les transporte dans des gouttes d'eau sur un porte-objet propre.

Pour la recherche du quartz et de la tourmaline, on peut, de la manière suivante, utiliser leur dureté si considérable. On dépose deux ou trois grains sur la base plane d'un mortier d'agate renversé sens dessus dessous, on appuie sur eux un morceau de bois à grain fin (par exemple le bout d'un crayon opposé à la pointe), ils se fixeront suffisamment dans le bois pour pouvoir supporter des frictions de sens alternatifs sur une plaque doucie de feldspath, de quartz ou de silex. A l'aide d'une loupe de poche, on cherche à voir sur celle-ci des rayures parallèles, après avoir soigneusement essuyé la plaque.

Lorsqu'on roule des fragments de feldspath entre deux morceaux de cuivre en feuilles, ils pénètrent dans le métal mou par leurs arêtes aiguës et se brisent suivant leurs faces de clivages.

102. Épuisement par l'eau.

On rencontre parfois, dans les roches d'origine volcanique, des chlorures et sulfates solubles. On a trouvé aussi du chlorure de sodium dans une syénite de Fredericksværn (Norvège), et dans des quartzites. On opère l'épuisement en faisant bouillir avec de l'eau dans une cuiller de platine. Après avoir concentré la solution, on y recherche le chlore à l'aide de l'azotate de thallium (60 a). La présence du soufre se trahit le plus souvent par des aiguilles de gypse (21 a), sans qu'il soit nécessaire de faire d'essai. L'aluminium se reconnaît avec le chlorure de césium (42 a). Si l'on ne trouvait que des traces de chlorures ou de sulfates, il faudrait répéter les expériences avec une égale quantité d'eau sans mettre de roche, afin de contrôler la pureté du réactif.

103. Épuisement par l'acide chlorhydrique.

Avant d'être mis en digestion avec l'acide, l'échantillon de roche doit être broyé en poudre impalpable au mortier d'agate. Une poudre fine, ainsi préparée, s'attaque beaucoup plus que la substance compacte d'une tranche polie de roche.

Traités par l'acide chlorhydrique, l'orthose et la cordiérite resteront inaltérés, dans une coupe de roche, tandis que la poudre fine des mêmes minéraux est sensiblement attaquée. D'autre part, on ne doit pas perdre de vue que des traînées ou des globules d'inclusion du magma ou encore de fines aiguilles incluses d'autres minéraux sont mises à nu dans la poudre fine. L'augite du Firmerich, près Daun, dans la région sud de l'Eifel, a donné des indices du sodium et de l'aluminium en quantité très appréciable. Un second épuisement a laissé le minéral virtuellement intact comme cela aurait eu lieu pour une augite pure. Les réactions obtenues avec la première portion d'acide se sont trouvées dues à de petites parcelles de néphéline ou de magma vitreux. Elles peuvent conduire à de graves erreurs, si elles ne sont pas vérifiées par des épuisements répétés et par une comparaison avec les résultats obtenus par un examen attentif des coupes.

104. Technique de l'épuisement.

L'opération de l'épuisement se fait dans de petites cuillers de platine de 10^{mm} environ de diamètre. La substance est introduite dans une de ces cuillers à l'aide d'une petite spatule qui peut prendre environ 20^{mg} de la poudre fine (soit un tas hémisphérique d'environ 3^{mm}). Avec une petite pipette, on verse assez d'acide chlorhydrique de densité 1,12, pour recouvrir la poudre. On le maintient à une douce ébullition pendant une demi-minute environ, jusqu'à ce que la poudre soit sur le point de se dessécher. On ramène alors au volume primitif par addition

d'eau, on chauffe de nouveau, pour mélanger le contenu de la cuiller et on laisse reposer une minute.

La solution est transportée sur un porte-objet, près d'un angle et abandonnée à une clarification spontanée. Il est trop ennuyeux de filtrer; les solutions troubles sont évaporées, les résidus doucement chauffés avec de l'eau acidulée, les solutions limpides sont dirigées sur un autre angle de la lame, et là, ramenées par concentration au volume primitif.

On doit éviter de faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique sur des lames de verre. Si l'épuisement se fait sur une lame de verre, l'influence de celui-ci doit être contrôlée, en évaporant sur lui de l'acide chlorhydrique pur, chauffant le résidu avec quelques gouttes d'eau et une petite goutte d'acide et recherchant les métaux alcalins ainsi que le calcium. Généralement on trouvera des quantités sensibles de calcium et de sodium, parfois aussi de potassium.

105. Examen de la solution chlorhydrique.

Au moyen d'un tube capillaire, on divise la solution en trois portions *a*, *b* et *c*.

a. On ajoute une petite goutte de chlorure de platine; des traces de *potassium* se trahiront lorsque le liquide sera presque entièrement évaporé (1 *a*).

b. On dissout dans une goutte d'acide acétique étendu un peu d'acétate d'urane et d'acétate d'ammonium. Cette opération se fait au voisinage de la goutte *b*, et cette dernière est coucentrée jusqu'à ce qu'une croûte cristalline apparaisse autour d'elle. A ce moment, on fait confluer les deux gouttes (2 *a*). Si la proportion de *sodium* était trop faible pour qu'il y ait cristallisation rapide des tétraèdres jaunes de l'acétate double d'uranyle et de sodium, on ajouterait de l'acétate de magnésium qui provoque la cristallisation d'un sel triple, ne renfermant pas plus de 1,5 p. 100 de sodium (2 *b*). Comme l'acétate de magnésium contient parfois des traces d'acétate de sodium, nous appellerons l'attention sur ce fait que l'acétate de zinc répond aussi bien aux conditions demandées.

c. Ajouter une petite goutte d'acide sulfurique et chauffer quelques secondes. S'il n'apparaît pas d'aiguilles, chauffer avec précaution jusqu'à ce que la goutte montre une étroite bordure desséchée (21 *a*). Dans le cas de traces seulement de *calcium*, attendre comme pour *a*. — Lorsqu'il ne reste plus qu'une mince couche de liquide, introduire un granule de chlorure de césium, puis passer l'haleine sur la préparation (42 *a*). On arrive à reconnaître ainsi de très faibles quantités d'*aluminium*. Enfin, ajouter du chlorure d'ammonium, un excès d'ammoniaque, chauffer légèrement, et dans le mélange chaud, introduire un grain de phosphate de sodium (8 *a*). Dans le cas où il n'y a que des traces de *magnésium*, attendre environ dix minutes.

Lorsque la quantité de liquide est trop petite pour qu'on puisse le diviser, commencer comme pour *a*, continuer comme pour *c*, à l'égard du *calcium*, essayer pour le *sodium* avec le fluosilicate d'ammonium (2 *c*), puis continuer comme pour *c*, à l'égard de l'*aluminium* et du *magnésium*.

106. Interprétation des résultats. Roches granitoïdes.

Lorsqu'on a affaire à des roches holocristallines, comme le granite, la syénite, la diorite, c'est du *feldspath* que proviennent les métaux alcalins et le calcium; ils sont, en ce cas, accompagnés par une grande quantité d'aluminium. Le magnésium doit son origine au mica *biotite*.

Si l'on soupçonne la présence de plus d'une variété de *feldspath*, il faut regarder surtout la proportion de calcium par rapport aux métaux alcalins. L'*anorthite* est d'abord attaquée; elle amène dans la lessive une telle proportion de calcium, que l'acide provoquera immédiatement une abondante cristallisation de gypse. Vient ensuite le *labrador*, qui cède beaucoup de calcium, un peu de sodium et souvent de notables proportions de potassium. Après lui se présentent l'*orthose* et le *microcline*; chez eux, c'est l'alcali qui prédomine. Quelques échantillons fournissent presque exclusivement du potassium (orthose du porphyre d'Oberried, Forêt-Noire), d'autres donnent du potassium, une notable quantité de sodium et de calcium (orthose d'Utö, microcline vert de Pikes Peak, Colorado). Enfin, viennent les derniers de tous, l'*albite* et l'*oligoclase*, dans lesquels il y a forte prédominance du sodium.

Avec les quatre dernières espèces, l'intensité de la réaction dépend principalement du degré d'altération. Il est d'une bonne pratique de procéder par extraction fractionnée, de chauffer dix secondes avec la première portion d'acide, une demi-minute avec la seconde, une minute entière avec la troisième.

107. Roches trachytoïdes.

Pour les roches à structure porphyrique (trachytoïde), l'interprétation des résultats se trouve compliquée par l'incertitude qui règne sur la composition du magma. Mais même ici, la proportion du calcium aux métaux alcalins offre une indication au sujet de la place à donner à la roche étudiée dans le groupe andésitique ou labradorique, pourvu qu'on fasse la comparaison des résultats avec ceux qu'on obtient avec des roches-types.

Une forte dose de sodium dans la première fraction indique la présence de la *néphéline*; des cristaux de sulfate calcique dans la même portion, proviennent de la *noséane* (pourvu qu'on ait eu soin de faire d'abord un épuisement par l'eau [102]). Une forte dose de potassium indique la présence de la *leucite* qui peut se trouver cachée dans le magma.

Un précipité abondant de phosphate ammoniaco-magnésien se rapporte aux roches basaltiques, même lorsque le microscope ne révèle pas la présence de l'*olivine* en proportions considérables. Ici, comme dans bien des cas semblables, la comparaison avec des roches-types est le seul moyen de sortir de la confusion créée par des classificateurs pointilleux qui ont abusé des divisions. Au point de vue du chimiste, une certaine teneur en magnésium rapidement extrait par l'acide chlorhydrique, placera une roche à structure porphyrique dans le groupe basaltique, soit qu'elle soit entièrement pétrie de grains d'*olivine*, soit qu'elle en soit presque dépourvue. Si l'on prend comme type un basalte incon-

testable, mais pauvre en olivine, deux simples essais pour magnésium permettront à l'expérimentateur, de décider du premier coup, dans un temps quatre fois moindre que celui qui serait dépensé à comparer une demi-douzaine de plaques.

108. Décomposition fractionnée par l'acide fluorhydrique.

Lorsque la néphéline, l'olivine, etc., ont été détruites par des traitements répétés à l'acide chlorhydrique, il y a lieu de procéder à une décomposition fractionnée par l'acide fluorhydrique. Généralement on gagne peu d'avantage à faire un traitement préalable par l'acide sulfurique concentré. Par ce moyen, le labrador est entièrement décomposé, mais en même temps la biotite est détruite et les variétés plus acides de mica et de feldspath sont sensiblement attaquées.

Si l'on a un grand lot d'échantillons à examiner, on peut recommander l'acide fluorhydrique pur, conservé dans des tubes bouchés en ébonite (1). On gagne ainsi du temps et l'on évite des erreurs dans la recherche du potassium. Pour des essais qu'on ne fait qu'à l'occasion, il y a lieu de préférer le fluorure d'ammonium. De ce dissolvant, on ajoute au résidu laissé par la roche, la moitié environ de son volume, puis de l'acide chlorhydrique, et l'on applique une chaleur modérée. Le résidu sec est humecté d'acide sulfurique et chauffé jusqu'à émission de fumées blanches. Si l'on a employé le fluorure d'ammonium, on doit porter la chaleur jusqu'au rouge naissant, afin d'être bien sûr qu'il ne reste pas d'ammonium dans l'échantillon. Au rouge sombre, les sulfates d'aluminium et de fer subissent une décomposition partielle. Aussi faut-il ajouter de l'acide sulfurique étendu et chauffer jusqu'à ce qu'il commence à apparaître des vapeurs d'acide sulfurique. Pour ce qui est de la dissolution, de la décantation et de l'essai, voir 104 et 105.

109. Réactions des minéraux attaqués par l'acide fluorhydrique.

Une réaction abondante du magnésium dans cette solution est due à la *biotite*. Les métaux alcalins et le calcium proviennent du *feldspath*. Un peu de la poudre restante est examinée sous un faible grossissement, afin d'apprécier la quantité de dissolvant nécessaire pour détruire le feldspath non attaqué.

La seconde solution offre généralement peu d'intérêt, parce qu'elle dérive en partie du feldspath, en partie des pyroxènes et amphiboles. Si l'on avait pris de la *cordiérite* pour du feldspath, on trouverait dans la liqueur beaucoup de magnésium et peu ou point de métaux alcalins. Une grande partie de la cordiérite reste indissoute avec l'augite et la hornblende. Lorsque tous les fragments incolores ont disparu, la fraction suivante fournit des essais définitifs en ce qui concerne la nature des *pyroxènes* ou des *amphiboles*. Le sodium annonce l'*æggyrine* et l'*arfvedsonite*, le magnésium les *pyroxènes* et *amphiboles rhombiques*. En même temps, la teneur en aluminium diminue, souvent même se réduit à de simples traces.

(1) Se trouvent notamment chez le D^r R. Muencke, 58, Luisenstrasse, à Berlin.

110. Minéraux accessoires.

Souvent il reste un résidu qui résiste obstinément aux agents de décomposition. S'il paraît noir ou moucheté de fragments noirs, il faut chercher la *tourmaline*, en faisant tourner quelques-uns de ces éclats noirs sur la platine du microscope muni du nicol polariseur seulement. La *tourmaline* montre un fort dichroïsme avec des nuances variant du jaune au noir. La *staurotide* présente une teinte brune uniforme; elle est habituellement criblée de piqûres et trous dus à des grains de quartz qui ont disparu, corrodés.

La *chromite* est noire, opaque, elle résiste très longtemps à l'acide fluorhydrique; en fondre un granule avec le nitre et le carbonate de sodium et essayer avec l'azotate d'argent (44 a). L'*ilménite* s'attaque beaucoup plus rapidement; elle devient rouge dans l'acide fluorhydrique, en cédant du titane (36).

Un résidu peu coloré peut contenir andalousite, disthène, spinelle, zircon, rutile. Les fragments de *spinelle* montrent une couleur rose très pâle ou vert bouteille (pléonaste); ceux de *zircon* une teinte rouge brunâtre plus sombre. Tous deux se distinguent aisément en lumière polarisée, le spinelle étant inactif. Si l'on doit faire un triage, on trouvera utile d'interposer entre l'oculaire et le nicol supérieur une mince lame de gypse ou de mica.

Le *rutile* riche en fer peut être confondu avec la *staurotide*; le *rutile* peu coloré paraît jaune ou orangé lorsqu'il est réduit en fins éclats. Il résiste longtemps à l'acide fluorhydrique, beaucoup plus longtemps que l'*ilménite*. L'essai pour le spinelle s'effectue en faisant digérer la substance sur un porte-objet verni, avec du fluorure d'ammonium et de l'acide chlorhydrique, et couvrant la goutte avec un petit verre de montre verni. Les spinelles fourniront une foule d'octaèdres (42 b), mais pas de cubes ni d'hexagones de fluosilicates. La liqueur mère renferme beaucoup de magnésium. En ce qui concerne le *zircon* et le *rutile*, voyez 36, 37 et, dans cette seconde partie, le chapitre des éléments rares. L'*andalousite*, offre l'aspect du quartz, le *disthène* se réduit par le broyage en fines lamelles et très petits fragments prismatiques, qui montrent les uns comme les autres une vive polarisation. L'acide fluorhydrique les décompose lentement en fournissant une solution limpide. De cette solution, le fluorure d'ammonium précipite des octaèdres de fluoaluminat d'ammonium (42 b). La liqueur mère renferme beaucoup de silice, mais peu de métaux alcalins, de calcium, ou de magnésium.

V. EXAMEN DES ALLIAGES

A. OBSERVATIONS GÉNÉRALES

111. Préparation des échantillons.

Le travail grossier de ceux-ci peut se faire généralement à la lime; ce n'est que pour les bronzes les plus durs et pour les alliages durs à base de fer qu'on

a besoin de se servir de la meule. Pour dresser grossièrement une surface, une meule tournante rend des services, mais elle fournira toujours des surfaces concaves qu'il faudra ensuite aplanir à l'aide d'émeri et d'eau sur une plaque de fer. Pour doucir, on se sert de poudre d'émeri sur un morceau d'une plaque de verre; pour polir, on emploie la potée d'étain étendue sur un morceau de bois à grain fin. On commence le polissage avec quelques gouttes d'eau, et l'on continue à frotter jusqu'à ce que le bois devienne sec. Par ce moyen, on évite la nécessité de laver avec du chloroforme, de l'alcool ou de l'éther, traitement prescrit par M. Wedding. Pour les travaux habituels, le papier d'émeri extra-fin, collé sur un éclat de bois doux, fournira un poli suffisant. Les petites soufflures (pores à gaz), se voient le mieux sur une plaque polie à la façon d'un miroir. Les inclusions de scories en trainées ou globules, s'aperçoivent le mieux sur une surface doucie, puis légèrement attaquée.

412. Examen de la dureté.

On reconnaît souvent un manque d'homogénéité dans les alliages sur des échantillons doucis à des différences de teinte (cuivre et argent, cuivre et étain), ou sur des échantillons polis à des différences de dureté (bronzes durs et alliages durs à base de fer). Pour déceler ainsi des différences de dureté, il ne faut pas pousser trop loin le doucissage et le polissage (voyez, 89, *Essai de la dureté des roches*).

Pour un examen plus détaillé, on emploie des aiguilles montées dans des manches, ayant la dimension d'un crayon. On s'en sert à la façon d'un burin, sous un faible grossissement, en cherchant à fouiller le métal avec la pointe. Le résultat est parfois très différent de celui que suggérerait la manière dont le métal se comporte sous la lime. Ce désaccord doit être attribué au fait que la résistance à la lime est régie presque autant par la malléabilité, l'élasticité et le grain plus ou moins serré, que par la dureté. Nous donnons ci-dessous la dureté des métaux et alliages suivants, qui pourront servir pour des aiguilles d'essais, d'après l'échelle de Mohs, d'un usage universel parmi les minéralogistes (la dureté du diamant étant 10).

Plomb	4	Fer (pointes de Paris)	3,8-3,9
Étain	4,7	Aiguilles à coudre	5,0-5,5
Zinc	2,5	Les mêmes, recuites au troisième	
Cuivre	3	jaune	4
Métal à canons	3,3	Acier à outils, recuit au premier	
Bronze à 12 p. 100 d'étain	3,5	jaune	6
Bronze à 18 p. 100 d'étain	3,7		

413. Coloration des échantillons.

On peut colorer, avec l'aide de la chaleur, les échantillons polis des alliages de fer et de cuivre. La couleur grisâtre du fer poli vire au jaune, au rouge brun, au violet et au bleu. Vient ensuite une teinte perlée d'un vert de mer, après

laquelle les couleurs apparaissent de nouveau dans le même ordre que plus haut, chacune des séries qui se suivent étant plus pâle que la précédente. — Pour le cuivre, le premier changement de teinte se fait du rouge clair au jaune foncé; cette nuance est suivie d'un orangé et d'un rouge d'une beauté et d'une intensité merveilleuses, tandis que le violet et le bleu sont plutôt faibles et fugitifs, étant suivis de très près par un vert de mer.

Une faible dose de carbone combiné (jusqu'à 1 p. 100) avive les colorations du fer poli; il en est de même pour la présence du manganèse dans le mélange, ce métal ayant un grand pouvoir colorant. Avec plus de 2 p. 100 de carbone combiné (dans la fonte blanche et le spiegel), la coloration se trouve contrariée; il en est de même avec l'aluminium, le silicium et le chrome.

Dans les alliages de cuivre tous les mélanges d'éléments étrangers affaiblissent la coloration, exception faite pour le manganèse, qui paraît exercer une influence analogue à celle qu'il exerce dans le cas du fer. Les alliages de cuivre et de zinc se colorent plus rapidement et prennent des teintes plus vives que ceux de cuivre et d'étain; les alliages de cuivre et d'aluminium se colorent par la chaleur les derniers de tous.

Les échantillons obtenus en chauffant des alliages non homogènes ressemblent de très près à ceux qui s'obtiennent par corrosion. En réalité, on combine souvent la corrosion avec la coloration; la première facilitant la seconde au plus haut point, en sorte qu'il est possible de produire des effets saisissants en chauffant des spécimens qui ont subi une légère attaque. Mais, d'un autre côté, il faut avoir soin de rendre tous les échantillons destinés à être colorés, aussi polis et aussi propres que possible. Même les produits de la combustion d'un bec Bunsen peuvent ternir à froid un échantillon d'acier. Chaque goutte d'humidité laisse une trace dont la chaleur augmente notablement l'intensité.

La coloration doit se faire dans un bain d'air ou dans une assiette de fer ou de cuivre qu'on chauffe fortement, et qu'on retire de la flamme avant d'y mettre l'échantillon. Au bout de quelques secondes, on peut continuer à chauffer, parce que le métal, une fois chaud, n'est plus attaqué par les gaz de la combustion. — Du reste, la coloration des alliages par la chaleur peut être regardée comme une méthode de recherche commode et élégante, mais en même temps un peu sujette à caution.

114. Attaque des échantillons.

La corrosion s'emploie souvent pour révéler la structure des métaux et des alliages; de plus, on peut l'employer pour un examen microchimique par voie de fractionnement.

Le procédé d'attaque le plus simple est fourni par une oxydation fractionnée au rouge. On rencontre fréquemment des corrosions de ce genre sur l'acier trempé; elles ont été décrites par l'auteur de cet ouvrage⁽¹⁾, leur origine n'ayant pas été parfaitement reconnue. Sur l'acier, elles sont mises en lumière lorsqu'on doucit et qu'on polit la surface du métal. Sur le bronze et le laiton, de semblables

(1) Sur la structure de l'acier. *Rec. des trav. chim. dans les Pays-Bas*, 1891, t. X, p. 251.

corrosions par calcination se présentent souvent lorsqu'on a trempé dans l'eau le métal chauffé au rouge. Après la chute des battitures, on aperçoit souvent des figures de corrosion d'une netteté et d'une beauté singulières. L'immersion dans l'acide sulfurique étendu les amène au jour infailliblement, mais, en ce cas, il s'ensuivra un changement de teinte annonçant une complication produite par l'action de l'acide et de la solution métallique qui en provient.

L'*acide azotique* a une action rapide et fournira généralement une surface particulièrement claire et brillante, mais les corrosions ont une tendance à devenir grossières et à perdre leur netteté, si l'on prolonge un peu trop l'action du dissolvant. On peut recommander d'arrêter cette action en trempant le spécimen dans une cuvette pleine d'eau, aussitôt qu'une vive effervescence s'est déclarée, et de recommencer à nouveau, si le microscope montre la première attaque comme ayant été insuffisante.

L'*acide chlorhydrique* donne d'excellents résultats sur le fer et l'acier. On emploie l'acide fumant sur les fontes grise ou blanche, le ferromanganèse, le ferroaluminium et le ferrochrome. Le fer et l'acier doivent être soigneusement nettoyés après traitement à l'acide chlorhydrique, autrement les échantillons seraient rapidement détériorés par la rouille.

Sur les alliages de cuivre, l'acide chlorhydrique et l'eau régale produiront des enduits fâcheux de chlorure cuivreux. Ces enduits peuvent être enlevés à l'aide d'acide chlorhydrique fumant ou d'ammoniaque caustique, mais on n'atteindra jamais le brillant d'une attaque par l'acide azotique.

Ces deux acides sont fréquemment employés pour les examens par fractionnement.

L'*ammoniaque* caustique rend de grands services pour attaquer des spécimens d'alliages de cuivre. Elle ne fournit, il est vrai, ni le brillant particulier, ni le relief prononcé qui conviennent pour un examen par fractionnement, mais en revanche, la surface corrodée est remarquablement unie et nette, et l'action du dissolvant est très régulière et facile à surveiller. Il ne se dégage pas de bulles et l'on peut juger des progrès de l'attaque par la couleur du dissolvant qui passe graduellement au bleu foncé.

Pour les alliages riches en zinc ou en étain, la *potasse* ou la *soude* caustique peuvent être employés. Pour l'étain, les polysulfures alcalins se montrent des dissolvants énergiques et à action régulière.

Des échantillons fortement corrodés peuvent subir l'examen microscopique dans la position habituelle, à plat sur le platine; les échantillons polis, tels quels ou légèrement attaqués, doivent être inclinés sous un angle de 10-30°, de manière à réfléchir vivement la lumière. On se procure aisément un pupitre convenable pour cet objet, avec un petit rebord sur le devant, en pliant un morceau de feuille mince de zinc. Pour empêcher les porte-objets de glisser, on le frotte de temps à autre avec de la cire d'abeilles.

145. Échantillons pour les analyses par fractionnement.

Ces échantillons sont soigneusement ~~doucis~~ polis sur une surface bien plane, puis légèrement polis, et attaqués à la manière ordinaire. On ne jette pas le dissolvant

employé, mais on le ramasse à l'aide d'un tube capillaire, et on le met de côté pour un examen ultérieur. Si, en examinant sous un faible grossissement, les parties saillantes du relief apparaissent unies et brillantes, il faut attaquer une seconde fois, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la corrosion ait atteint la profondeur de 0^{mm},5, ou jusqu'à ce que les parties saillantes voient leur relief diminuer. Cette dernière circonstance se présentera généralement avec le laiton et les alliages semblables, tandis que les vrais bronzes et beaucoup d'alliages de fer, supportent des corrosions profondes. La plus grande profondeur, soit 1^{mm},5, a été atteinte avec le ferromanganèse et le ferrochrome. Finalement, on devra prendre des échantillons des parties proéminentes. Ceci se fait en frottant sur un morceau d'agate ou de silex (base d'un mortier d'agate), rodé suivant une surface parfaitement plane, mais non doux. Pour l'examen, l'enduit métallique est dissous dans l'acide azotique concentré ou l'eau régale. Il n'y a qu'un petit nombre d'alliages qui résistent à la friction sur l'agate, comme la fonte blanche et le ferrochrome à plus de 30 pour 100 de chrome. Pour des alliages aussi durs, on peut faire une pierre à aiguiser artificielle avec du corindon en poudre qu'on pétrit à chaud de manière à former une pâte épaisse avec un mélange à parties égales de résine et de gomme-laque. Des fragments choisis de corindon d'Amérique sont concassés dans un mortier d'acier, puis porphyrisés sur une plaque de fer à l'aide d'une molette de fer. Après des digestions répétées avec de l'acide chlorhydrique, la poudre est soumise à l'ébullition avec une lessive de potasse, puis lavée à froid; elle ne retient alors, comme impureté, qu'un peu d'anhydride titanique (rutile), à l'état insoluble.

B. DÉTAILS DE L'EXAMEN MICROCHIMIQUE

1. Fers, fontes, aciers.

116. Recherche du carbone.

a. Le carbone combiné se reconnaît par l'action de la chaleur et en attaquant par l'acide azotique. La chaleur colorera le fer aciéreux plus rapidement et plus vivement que le fer doux (112). Sur une barre de fer ou d'acier, une goutte d'acide azotique (densité 1,2), produira une tache noirâtre d'une substance charbonneuse, mouletée ou veinée sur le fer puddlé; presque uniforme sur le métal Bessemer ou Siemens-Martin. Une forte teneur en carbone combiné protège le fer contre l'action corrosive des acides. La fonte blanche est attaquée et dépolie, mais non noircie par l'acide azotique. — Comme l'acéroissement en dureté dépend principalement du carbone combiné, les essais de dureté (111), peuvent souvent être employés pour l'examen de la distribution du carbone combiné dans les échantillons de fer durci.

b. Le graphite se reconnaît tout de suite après une attaque profonde à l'acide chlorhydrique. Dans les fontes grises, il se présente sous la forme d'écaillés courbes, généralement vues sur la tranche et ressortant d'étroites rainures. Dans les pièces fondues de faibles dimensions, c'est une autre distribution qui

prédomine : de petites taches de graphite composées d'écaillés très exiguës. Au microscope, le graphite montre une couleur gris clair et un éclat métallique. Du ferrosilicium, on le distingue aisément en y fouillant avec une aiguille.

117. Recherche du silicium.

a. Le silicium peut être séparé du fer par sublimation avec le fluorure d'ammonium. La solution dans l'acide azotique est chauffée avec de l'acide sulfurique dans une cuiller de platine, jusqu'à ce que le résidu soit presque sec. On ajoute alors du fluorure d'ammonium avec une petite goutte d'eau. Une autre cuiller de platine, refroidie à l'aide d'une goutte d'eau, sert de couvercle pendant la sublimation. Le sublimé est essayé avec le chlorure de sodium sur un porte-objet verni (39 a).

b. L'essai avec le molybdate d'ammonium et le chlorure de rubidium (39 b), exige un travail soigneux, si l'on veut éviter des erreurs. Il faut dissoudre l'échantillon de fer dans l'acide azotique, ajouter du molybdate d'ammonium et un peu de carbonate d'ammonium, puis chauffer doucement, afin de s'assurer de la présence de l'acide phosphorique. En pareil cas, après avoir laissé le liquide s'éclaircir par dépôt pendant quelques minutes, on le fait passer dans le coin voisin du porte-objet, on le mélange avec quelques gouttes d'eau et une goutte d'acide azotique et l'on chauffe à l'ébullition. Si le silicium est présent en abondance, il se séparera des grains jaunes de silicomolybdate d'ammonium; si ceci n'a pas lieu, on ajoute du chlorure de rubidium. Un excès de ce dernier corps produirait des prismes orangés d'un chlorure ferrieo-rubidique, assez soluble dans l'eau.

118. Recherche du phosphore.

L'essai pour le phosphore se fait avec le molybdate d'ammonium à la température ordinaire ou à une douce chaleur (52 b, 115 b). Il peut s'élever une complication, si le tungstène ou le molybdène sont présents. En ce cas, il suffira d'ajouter un sel de potassium ou d'ammonium pour qu'il se dépose un précipité granuleux de phosphotungstate ou de phosphomolybdate.

119. Recherche du soufre.

Le soufre n'est pas facile à oxyder à l'état d'acide sulfurique. Même avec l'eau régale, il peut se dégager de l'acide sulfhydrique. Une solution de brome dans l'acide chlorhydrique est le dissolvant le plus sûr. La solution est évaporée deux fois avec de l'acide azotique, le résidu évaporé à deux reprises avec une goutte d'eau et un peu d'acétate de calcium, puis séché, et le nitrate basique de fer décomposé par la chaux. La croûte d'oxyde est traitée par l'eau chaude, la solution claire décantée dans le coin voisin et concentrée jusqu'à séparation de cristaux de gypse (54 a). Pour de très faibles quantités de soufre, on évapore la solution acide, on ajoute une goutte d'eau et un excès d'ammoniacal et après avoir chauffé, on transporte la liqueur dans le coin voisin. Le liquide ammo-

niacal est évaporé en présence d'une trace de carbonate de sodium, les sels ammoniacaux chassés par la chaleur et l'essai fait avec de l'acide acétique étendu et un peu d'acétate de calcium (54 a). S'il se sépare de l'oxyde ferrique, évaporer, chauffer avec de l'eau et concentrer la solution limpide. Pour des traces de soufre, on emploie l'acétate de plomb (54 c), au lieu de celui de calcium.

120. Recherche du manganèse.

a. Le manganèse se reconnaît aisément par la voie sèche. L'échantillon est dissous dans l'acide azotique, la solution évaporée et le résidu fondu sur un fil de platine avec du carbonate de sodium. Avec 0,5 p. 100 de manganèse, on obtient une teinte verte non équivoque. On peut éliminer une partie du fer si l'on emploie la méthode de précipitation indiquée par M. Hampe (10 c). La solution dans l'acide azotique est chauffée à l'ébullition avec du chlorate de potassium jusqu'à formation d'un précipité brun foncé de peroxyde de manganèse. On lave celui-ci à l'acide azotique, et on l'essaie, comme il vient d'être dit.

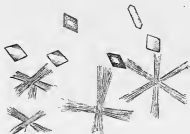


Fig. 76. — Oxalate de manganèse traité par l'ammoniaque (130 diam.).

b. Si l'on donne la préférence à la voie humide, le précipité est séché et dissous dans l'acide chlorhydrique. Si la solution paraît franchement jaune, on doit l'évaporer avec de l'acide azotique, et répéter la précipitation par le chlorate de potassium. L'essai se fait dans une solution neutre avec l'acide oxalique (10 a). S'il n'apparaît pas de cristaux, on peut ac-

croître singulièrement la sensibilité de l'essai en ajoutant un excès d'ammoniaque qui produira des fers de lance et des prismes frangés incolores, souvent groupés en agrégats étoilés (fig. 76).

121. Recherche du chrome.

Les ferrochromes riches sont difficiles à dissoudre dans l'acide azotique; le mieux est de les décomposer par la voie sèche. Pour l'acier chromé et les ferrochromes pauvres (jusqu'à 20 p. 100 de chrome), la voie humide offre plusieurs avantages.

a. *Première méthode.* — Le métal est réduit en poudre, celle-ci est oxydée partiellement par l'acide azotique, séchée et fondue sur la lame de platine avec du carbonate de sodium et du nitre; on doit éviter un excès de réactifs. La masse frittée est reprise par l'eau, la solution claire concentrée, acidulée par l'acide acétique et précipitée par l'azotate d'argent (44 a). Si l'échantillon est très petit, comme il arrive dans les analyses par fractionnement, on ajoute un peu d'acide sulfurique à l'acide acétique. En ce cas, il se forme de grands cristaux rhombiques, dont la nuance varie de l'orangé clair au rouge feu. Ils sont

constitués par un mélange isomorphe de sulfate et de chromate d'argent en proportions variables.

b. Deuxième méthode. — Dissoudre dans un excès d'acide azotique, ajouter du chlorate de potassium et porter à l'ébullition; continuer en ajoutant de petites quantités de chlorate, jusqu'à ce que la solution ait pris une couleur franchement orangée. Ajouter alors de l'acétate de plomb, étendre d'eau et chauffer, pour dissoudre le nitrate et le chlorure de plomb. Le chromate se précipite sous forme d'enduit pulvérulent jaune, adhérent au verre. On le lave deux fois à l'eau chaude et on le fait cristalliser sous forme de chromate basique en déposant un petit granule de potasse caustique sur l'enduit humide. Une partie du chromate se dissout; la cristallisation se produit ensuite aux points où la solution saturée rencontre des grains de chromate non dissous. Les cristaux du chromate basique sont de courts prismes frangés, groupés en gerbes de 40-80 μ . Leur couleur varie de l'orangé rougeâtre vif au rouge brique (fig. 77).



Fig. 77. — Chromate basique de plomb (90 diam.).

122. Recherche du tungstène.

Le tungstène est oxydé par l'acide azotique à l'état d'acide tungstique, mais l'action du dissolvant est plutôt lente. Quoi qu'il ne soit pas aussi réfractaire aux dissolvants que le ferrochrome, le ferrotungstène peut être corrodé à l'eau régale jusqu'à profondeur de 0,5 mm. On précipite l'acide tungstique de la solution acide, à l'état de phosphotungstate d'ammonium. La solution est fortement acidulée par l'acide azotique, puis additionnée d'une petite goutte d'ammoniaque et d'une très petite quantité de phosphate de sodium. Une douce chaleur favorise le dépôt de phosphotungstate (58 b). On le lave deux fois avec une goutte d'eau, et on le transforme en tungstate thalleux (58 c), par addition d'abord d'un peu de potasse caustique, puis, au bout de quelques secondes, d'un granule d'azotate de thallium. On peut reconnaître aisément 0,5 p. 100 de tungstène.

123. Recherche de l'aluminium.

a. On reconnaît 3 p. 100 d'aluminium sans précautions spéciales. Dissoudre le métal dans l'acide chlorhydrique concentré ou l'eau régale, évaporer avec une petite goutte d'acide sulfurique, disposer une petite goutte d'eau tout au voisinage du résidu, y ajouter un grain de chlorure de césium, et laisser la solution aqueuse venir au contact du résidu. Il s'engendre des lamelles hexagonales jaunes du chlorure ferrico-césique, $\text{Fe}^3\text{Cl}^6 \cdot 6\text{CsCl}$, et, en outre, des octaèdres incolores d'alun de césium (42 a). Avec du soin et de la patience, cet essai est encore bon vis-à-vis de 1,5 p. 100 d'aluminium. Il convient d'ajouter une petite goutte d'eau, lorsqu'on voit des cristaux d'alun; on dissout ainsi le sel ferrique, sans presque toucher aux cristaux d'alun qui se développent alors en splendides échantillons.

b. Pour de très petites quantités d'aluminium (par exemple, 0,5 p. 100), évaporer la solution dans l'eau régale avec un peu d'acide sulfurique et de sulfate

de potassium, laver à l'alcool, humecter le résidu avec l'haleine, laisser sécher et laver encore à l'alcool.

De cette façon, on enlève une grande partie du fer sous forme de perchlorure. L'alun de potasse reste indissous ainsi qu'un peu de sulfate et de chlorure ferriques. On dissout alors, dans une goutte d'eau, on concentre et l'on précipite par le chlorure de césium, en ajoutant une trace d'acide sulfurique.

124. Recherche du nickel et du cuivre.

a. Le *nickel* se reconnaît sous forme d'azotite triple de nickel, de plomb et de potassium (12 a). La solution dans l'acide azotique est évaporée, le résidu dissous dans l'acide acétique dilué; puis on ajoute un peu d'acétate de sodium, d'azotite de potassium et un grain d'acétate de plomb. Cet essai est très sensible.

b. Le *cuivre* se reconnaît sous forme d'azotite triple (23 a), en opérant de la même façon que pour le nickel. Si l'on ajoute finalement un grain d'azotite thalleux, on accroîtra considérablement la sensibilité de l'essai.

2. Cuivre et ses alliages.

125. Recherche de l'oxyde de cuivre.

L'*oxyde cuivreux* qui est la plus commune impureté du cuivre, se reconnaît aisément en attaquant avec l'ammoniaque des échantillons polis; l'oxyde cuivreux s'y dissout beaucoup plus rapidement que le cuivre métallique. Si l'oxyde cuivreux est présent en quantité considérable, la surface corrodée montrera un assemblage irrégulier de cristaux cubiques rudimentaires, que séparent d'étroites et profondes crevasses, offrant l'aspect de craquelures, dans lesquelles l'oxyde cuivreux s'est séparé sur les joints des cristaux.

126. Recherche du soufre, du phosphore et de l'arsenic.

Le *soufre* et le *phosphore* peuvent se reconnaître, au moyen des mêmes essais que dans le fer.

Arsenic. — Pour déceler cette impureté, dissoudre dans l'acide azotique, chauffer avec un grain de chlorate de potassium, ajouter du molybdate d'ammonium, et attendre quelques minutes la précipitation du phosphomolybdate. S'il ne s'est pas formé de précipité granuleux, appliquer une douce chaleur, afin de précipiter l'arséniomolybdate. Après avoir lavé sommairement, on peut dissoudre le précipité dans l'ammoniaque et établir avec certitude la présence de l'acide arsénique en précipitant les cristaux caractéristiques d'arséniate ammoniacalcalique (51 a), ou ammoniaco-zincique (13, p. 36).

127. Recherche de l'antimoine, du bismuth et du plomb.

Il est difficile de reconnaître de petites quantités d'*antimoine* ou de *bismuth*. Voyez *Métaux antifricition*, 143.

Le *plomb* se décèle aisément. On dissout dans l'acide acétique étendu le résidu d'une solution dans l'acide azotique, on ajoute un peu d'acétate de sodium, puis de l'azotite de potassium. Si, au bout d'une minute, il n'apparaît pas de cristaux cubiques (23 a), la sensibilité de cet essai peut être triplée par l'addition d'un grain d'azotate de thallium. — Dans le cas, où la teneur en plomb s'élève au-dessus de 1,5 p. 100, il se produira sur les échantillons corrodés, un réseau grisâtre, dans lequel ce sont les filaments de cette couleur qui sont en relief. Un effet semblable est produit par 2 p. 100 de zinc, par 1 p. 100 d'étain, ou par 0,5 p. 100 d'argent.

128. Divers alliages de cuivre. Cuivre et étain, bronze.

Une proportion d'étain variant de 2 à 6 p. 100, produira sur le *bronze* un réseau de filaments jaunâtres dans un métal rougeâtre. Les bronzes contenant de 8 à 15 p. 100 d'étain montrent des groupes cruciformes et dendritiques de cristaux cubiques orangés ou jaune foncé, au milieu d'une masse homogène d'un jaune plus clair. Dans les bronzes à 15-20 p. 100 d'étain, la masse fondamentale est presque blanche, les cristaux jaune clair, très petits, rangés en lignes qui se croisent à angle droit (fig. 78). Le magma est plus dur que les cristaux; lorsqu'il est blanc, sa dureté dépasse 4 (celle du cuivre étant 3), en même temps, il offre plus de résistance aux dissolvants.



Fig. 78. — Échantillon de bronze à canons, à 10 p. 100 d'étain, calciné, puis décapé par l'acide sulfurique étendu (50 diam.).

L'ammoniaque caustique est un très bon dissolvant dans les attaques de bronzes. Elle dissout principalement le cuivre et, cependant, à une phase plus avancée de la corrosion, elle dissout aussi l'étain sous forme d'oxyde stanneux, sans doute, par suite d'action secondaire de la solution ammoniacale d'oxyde cuivrique.

129. Recherche de l'étain, du phosphore, du plomb et du zinc dans le bronze.

a. La présence de l'*étain* s'établit en dissolvant l'alliage dans l'acide azotique et chauffant à l'ébullition. L'étain se précipite à l'état d'acide métastannique qu'on lave sommairement, qu'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique et qu'on essaie avec le chlorure de césium (35 a). En présence de beaucoup de cuivre, les octaédres incolores du chlorostannate sont accompagnés de prismes brunâtres d'un chlorocuvrate de césium, assez soluble dans l'eau.

b. La faible quantité de *phosphore* (ordinairement inférieure à 1 p. 100) présente dans le *bronze phosphoreux*, se trouve combinée avec l'étain; un tel bronze

est traité par l'acide azotique. Il s'engendre du phosphate stannique, compose très stable, presque insoluble dans l'acide azotique. L'ébullition avec l'eau et le carbonate de sodium le décompose. De cette solution on peut, par le sel ammoniac et l'acétate de magnésium, précipiter le phosphate ammoniaco-magnésien (52 a); dans le résidu on pourra rechercher l'étain, comme il a été dit plus haut (129 a).

c. On trouve fréquemment dans le bronze de petites quantités de plomb; ce métal se reconnaît à l'état d'azotite triple (125). Le zinc s'y rencontre souvent en grande quantité, voyez *laiton* et *bronze des statues*, 130, 131.

130. Cuivre et zinc, laiton ordinaire.

Ces alliages sont plus homogènes que les vrais bronzes, on n'y trouve jamais de taches d'alliage blanc. Par corrosion, on met à nu un réseau jaune sur fond rougeâtre dans les alliages contenant de 3 à 12 p. 100 de zinc, ou un tissu jaune dont les mailles sont remplies d'une substance jaune plus foncée dans les alliages à 20-50 p. 100 de zinc. L'ammoniaque caustique fournit de bonnes attaques; son seul inconvénient est un large liseré foncé de cuivre précipité. Ceci est très caractéristique pour le laiton, mais, en même temps, ne fournit pas du tout un échantillon bien achevé. Comme il est assez difficile de s'en débarrasser, il vaut mieux en éviter la production en plongeant les spécimens dans l'ammoniaque, au lieu de verser le liquide à leur surface. — Un chauffage, suivi d'une immersion dans l'acide sulfurique faible, fournira de bonnes figures de corrosion : sur le *bronze*, champ rouge avec filaments blanchâtres; sur le *laiton*, champ orangé avec filaments jaunes. L'acide nitrique concentré produit un relief marqué sur le *bronze*; sur le *laiton*, le relief est insignifiant, la couleur des spécimens corrodés est le jaune d'or brillant.

La dureté du laiton est inférieure à celle du bronze : elle reste stationnaire à 3,4-3,2, lorsque la teneur en zinc varie de 8 à 50 p. 100. On ne trouve pas de différence de dureté sensible entre les cristaux et la masse fondamentale.

131. Recherche du zinc, du plomb et du fer dans le laiton.

Pour établir la présence du zinc, dissoudre dans l'acide azotique, évaporer si c'est possible sur l'échantillon de laiton, ajouter de l'eau et évaporer de nouveau. Il se précipite beaucoup de cuivre, tandis que le zinc est attaqué. Dissoudre dans l'eau, évaporer sur le verre ou le platine, décomposer les nitrates par la chaleur, évaporer avec une petite goutte d'eau et un peu de soude caustique, puis laver à l'eau froide. Le zinc se dissout, il reste de l'oxyde cuivrique. La solution est concentrée à une douce chaleur, additionnée de quelques grains de carbonate d'ammonium, puis abandonnée quelque temps à la température ordinaire pour permettre la volatilisation de l'ammoniaque. Si la teneur en zinc est peu élevée, il faut laisser la préparation se dessécher complètement, puis ajouter une goutte d'eau, ce qui fait apparaître des tétraèdres incolores très nets de carbonate sodico-zincique (13 a).

Le plomb se reconnaît à l'état d'azotite triple.

Le fer se rencontre dans le métal *Delta*, à raison de 0,5 à 2 p. 100. On le reconnaît rapidement sous forme de bleu de Prusse (43 a), après qu'on a précipité le cuivre sur une lame de zinc pur.

132. Bronze des statues.

Ce bronze est généralement un laiton rougeâtre, allié d'étain et de plomb en proportions variables. Si l'on peut se procurer des linailles ou tournures, l'examen est facile. Le traitement par l'acide nitrique laisse un résidu d'*acide métastannique* (129); la solution est alors essayée pour le zinc et le plomb, de la même manière que dans le cas du laiton ordinaire. Si l'on ne peut limer ou raboter, on frotte une partie unie de l'objet avec un linge humide légèrement saupoudré d'émeri fin. On découpe toute la toile qui n'est pas imprégnée de métal; le reste est épuisé à une douce chaleur par l'acide chlorhydrique additionné d'une goutte d'acide azotique. La solution est évaporée à deux reprises avec l'acide azotique. Par ce traitement, on détruit les impuretés de nature organique et l'on précipite l'étain sous forme d'acide métastannique, qui reste insoluble lorsque le résidu est traité par l'acide azotique faible. Dans cette solution on recherche le zinc et le plomb, comme il a été indiqué plus haut.

133. Cuivre et aluminium, bronze d'aluminium, laiton d'aluminium.

Le bronze d'aluminium (cuivre et aluminium) peut se distinguer du laiton d'aluminium (cuivre, zinc et aluminium) si l'on verse de l'ammoniaque caustique sur des échantillons polis, le laiton d'aluminium montrant bien vite une zone ternie et obscure. Un autre caractère distinctif est fourni par la structure. Le laiton d'aluminium montre le fin réseau rectangulaire du laiton ordinaire, avec un relief plus marqué cependant. Le bronze d'aluminium à bas titre (2 à 6 p. 100 d'aluminium), présente le même réseau que le bronze ordinaire à bas titre; au-dessus de 8 p. 100 d'aluminium, il se manifeste une structure feutrée qui devient très marquée de 10 à 12 p. 100 d'aluminium. Cette structure doit être mise en évidence en attaquant par l'ammoniaque ou par l'acide azotique; l'application de la chaleur ne vaut rien, ni pour l'attaque ni pour la coloration. Dans divers traités de métallurgie, on trouve indiqué que le bronze d'aluminium est un composé homogène, bien défini, Cu^3Al , et, de plus, que sa dureté est supérieure à celle du bronze ordinaire, cuivre-étain. Ces indications sont erronées, la seconde avait probablement été déduite d'expériences faites avec un alliage riche en silicium. Le bronze d'aluminium et le laiton d'aluminium diffèrent très peu du laiton ordinaire au point de vue de la dureté, mais lui sont bien supérieurs comme ténacité et comme aptitude à se travailler à la lime. Le bronze d'aluminium à 10 p. 100 de ce métal est rayé profondément par le métal à canon, à bas titre (8 p. 100 d'étain).

134. Recherche de l'aluminium dans les bronzes et laitons.

On peut admettre l'essai direct pour l'aluminium, par l'acide sulfurique et le chlorure de césium (123 a), pour des teneurs aussi basses que 3 p. 100 d'alumi-

nium. Pour des études plus délicates, on précipite le cuivre et le zinc d'une solution neutre, par l'acide oxalique. Pour rendre la précipitation complète, on doit évaporer le liquide, épuiser le résidu avec de l'eau et répéter ce traitement une seconde fois. La dernière solution est évaporée avec de l'acide sulfurique et le résidu chauffé jusqu'à ce qu'il dégage des fumées blanches d'acide sulfurique. On fait alors l'essai à la façon ordinaire (42 a).

135. Cuivre et silicium. Bronze de silicium et bronzes de Cowles.

L'influence du silicium est quatre fois plus forte que celle de l'étain sur la couleur et la structure du cuivre, et deux fois plus grande que celle de l'étain sur la dureté. La structure du cuivre allié de 1 p. 100 de silicium est semblable à celle du bronze ordinaire à 4 p. 100 d'étain. Au-dessus de 5 p. 100, l'influence durcissant du silicium est très marquée : le métal devient presque blanc et de curieuses aiguilles et lamelles grises y font leur apparition. Dans un cuprosilicium à 10 p. 100, elles forment une partie constitutive essentielle de l'alliage. Comme couleur et comme éclat, elles ressemblent au graphite; en dureté, elles surpassent le feldspath. Il n'y a qu'un seul dissolvant qui agisse sur elles, c'est un mélange d'acides azotique et fluorhydrique. Elles sont formées de silicium cristallisé, avec une trace de cuivre.

136. Propriétés physiques des bronzes siliceux.

La couleur du bronze ordinaire blanchit lorsqu'on y ajoute du cuprosilicium, tandis que sa dureté et sa malléabilité ne sont que secondairement influencés. Un alliage à 6 p. 100 d'étain et 2 p. 100 de silicium ressemble au métal des cloches à 20 p. 100 d'étain, pour la couleur et pour la finesse de sa structure cristalline. Il se laisse forger à froid, et, comme dureté, il se rapproche beaucoup du métal des canons à 8 p. 100 d'étain.

137. Analyse des bronzes siliceux.

L'examen de ces alliages peut se faire de la manière suivante. Par un traitement à l'acide azotique, l'étain est converti en acide métastannique insoluble; la silice est dissoute en même temps que le cuivre. On la précipite à l'état de fluosilicate de sodium (39 a), par addition de fluorure d'ammonium et de chlorure de sodium sur un porte-objet verni. Si l'alliage est riche en étain et pauvre en silicium, un peu d'acide stannique en suspension dans la liqueur, pourrait occasionner une erreur par suite d'une faible ressemblance entre le fluostannate et le fluosilicate de sodium. En pareil cas, on absorbe l'eau mère avec un morceau de papier à filtre roulé, on lave avec une seule goutte d'eau, on transporte les sels de sodium dans une goutte d'eau sur un porte-objet ordinaire et l'on chauffe avec de l'acétate de baryum, afin de produire le fluosilicate de baryum caractéristique, qu'il est impossible de confondre avec le fluostannate correspondant.

138. Analyse des bronzes silico-alumineux.

Les bronzes de Cowles (cuivre allié d'aluminium et de silicium) sont plus durs que les alliages correspondants de cuivre et d'aluminium. Un alliage contenant 10 p. 100 d'aluminium et 2 p. 100 de silicium est plus dur que le fer; avec 10 p. 100 d'aluminium et 3 p. 100 de silicium, le métal est grisâtre, un peu cassant, sa dureté qui est 5, est égale à celle de l'acier trempé ordinaire, et, en bien des points, elle atteint celle de l'acier trempé pour les outils. En ces points, on aperçoit des aiguilles grises, formées probablement de silicium cristallisé. Le meilleur dissolvant pour ce remarquable alliage est l'eau régale. Dans la solution, on peut reconnaître l'aluminium à l'aide de l'acide sulfurique et du chlorure de césium, mais alors il devient nécessaire de faire une sublimation avec du fluorure d'ammonium, afin d'isoler le silicium. Il est préférable de précipiter la plus grande partie de l'aluminium, à l'état de fluoaluminat d'ammonium (42 b), puis de rechercher dans la même goutte le silicium sous forme de fluosilicat de sodium (39 c). Ceci peut se faire de la manière suivante : on concentre la solution dans l'eau régale jusqu'à consistance pâteuse. La masse est transportée dans une goutte d'eau sur un porte-objet verni, dans laquelle on a dissous un excès de fluorure d'ammonium et un peu d'acétate d'ammonium. Lorsque les octaédres de fluoaluminat d'ammonium ont atteint leur entier développement, l'eau mère est transportée par décantation dans le coin voisin. On ajoute un peu de fluorure et d'acétate d'ammonium, afin de s'assurer qu'il ne doit plus se séparer de fluoaluminat d'ammonium. S'il s'en forme seulement quelques petits cristaux, on peut ajouter du chlorure de sodium. Il se précipite alors une masse granuleuse de cryolite et, à une plus grande distance, des lamelles et étoiles hexagonales de fluosilicat de sodium. S'il se séparait trop de cryolite, il faudrait décanter l'eau mère et la laisser sécher. Alors l'addition d'une goutte d'eau y fait apparaître les cristaux caractéristiques du fluosilicat de sodium.

139. Cuivre et manganèse. Bronze de manganèse et laiton de manganèse.

L'effet du manganèse dans le cuivre est analogue à celui du nickel. Avec 10 p. 100 de manganèse, la couleur passe au rouge pâle; avec 20 p. 100, l'alliage est grisâtre, avec 30 p. 100, il est presque blanc. On n'a pas obtenu d'alliage jaune. Tous les alliages, au-dessous de 30 p. 100 de manganèse, sont malléables. Leur dureté varie de 3 à 3,2. — Le laiton de manganèse à bas titre ne diffère essentiellement du laiton ordinaire, ni comme dureté ni comme structure; avec parties égales de manganèse et de zinc (15 p. 100 de chaque), il possède la couleur, la structure et la dureté du maillechort. — Le bronze de manganèse est plus finement grenu; en même temps il participe à la dureté des alliages de cuivre et d'étain. Un alliage contenant 10 p. 100 de manganèse et 5 p. 100 d'étain est presque blanc, sa dureté équivaut à celle du métal à canons (8 p. 100 d'étain). — Pour analyser un alliage de cette sorte, on précipite l'acide stannique en chauffant avec de l'acide azotique, on ajoute du chlorate de potassium à la solution et l'on fait bouillir afin de précipiter le peroxyde de manganèse (120). On lave avec

de l'acide azotique étendu, et dans l'eau de lavage on recherche le zinc de la même manière que dans une solution de laiton (131).

140. Cuivre et nickel. Nickeline, manganine, maillechort.

Tous ces alliages sont gris clair avec une teinte jaunâtre. Leur dureté dépasse à peine celle du laiton (3 à 3,2). La structure de la nickeline et du maillechort offre un réseau grossier; la manganine est très finement grenue. Pour analyser ces alliages, essayer d'abord de précipiter le *peroxyde de manganèse* (120). Puis on précipite le *cuivre* métallique sur une lame de fer poli. La réduction est accélérée par une douce chaleur et par l'addition d'un peu d'acide sulfurique. Pour s'assurer qu'il ne reste pas de cuivre dans la solution, il faut transporter une partie sur un autre point de la lame, ajouter une trace d'acide sulfurique et voir s'il se dépose un enduit rouge dans l'espace d'une minute. Si le fer ne rougit pas, transporter la solution sur un porte-objet, ajouter de l'acide acétique et de l'acétate de sodium, puis essayer pour le *nickel* avec l'azotite de potassium et l'acétate de plomb (12 a). La liqueur mère est évaporée avec un excès d'ammoniaque, le résidu lavé et soumis à la recherche du *zinc*, avec la soude caustique et le carbonate d'ammonium (131).

141. Plomb, étain et antimoine.

On emploie communément les alliages de plomb et d'étain en des proportions très variables. Les alliages de plomb et d'antimoine (*plomb durci*), forment la substance la plus usitée pour les caractères d'imprimerie. Le *métal anglais* (*pewter*, *métal Britannia*) renferme comme principaux constituants l'étain et l'antimoine avec des quantités variables de plomb et parfois de faibles quantités de cuivre et de bisinuth. On emploie de semblables alliages de nature complexe pour fondre de petits caractères d'imprimerie.

a. Un mélange d'*étain* au plomb se reconnaît de la même manière que dans les alliages du cuivre (129). La recherche du *plomb* dans l'étain est beaucoup plus importante. Le métal travaillé, feuilles, tuyaux, etc., doit être traité par l'acide azotique; la solution contient le plomb et diverses impuretés (cuivre, fer, zinc). On chasse l'excès d'acide azotique, on ajoute de l'acide acétique, de l'acétate de sodium, de l'azotite de potassium (et, dans le cas où l'on désirerait une extrême sensibilité, un granule d'azotate de thallium). S'il apparaît des cubes brun foncé ou noirs, la présence du *plomb* et du *cuivre* est établie. Ou bien encore, dans une moitié de l'échantillon, on recherche le plomb avec le sulfate ou le nitrate de cuivre et, dans l'autre moitié, le cuivre avec l'acétate de plomb. On décèle sans difficulté 0,05 p. 100 de plomb.

b. Dans le métal coulé, on peut reconnaître 0,5 p. 100 de plomb en attaquant avec une solution d'iode dans l'acide iodhydrique préparée en dissolvant de l'iodure de potassium dans l'acide chlorhydrique et ajoutant une trace d'azotite de potassium. A mesure que le dissolvant agit sur l'étain, on ajoute du nitrite, de manière à conserver à la liqueur une teinte vin de Xérès clair. Au bout d'une minute

ou deux, on verra apparaître un réseau jaune, partout où un *alliage riche en plomb* s'est accumulé sur les joints de cristaux d'étain. Sur des objets polis avec un brunissoir d'acier, l'essai ne réussira pas, à moins qu'on ait eu soin d'enlever la surface brunie en la frottant avec du papier d'émeri fin.

c. Le *plomb durci* est traité par l'acide azotique. La plus grande partie de l'*antimoine* reste indissoute sous la forme d'oxydes d'antimoine (antimoniate antimonieux et acide antimonique); pour l'essai, voir 49 a. Les alliages qui contiennent de l'étain et de l'*antimoine* laissent un mélange d'acide métastannique et d'oxydes d'antimoine, soluble dans l'acide chlorhydrique. L'étain peut toujours se reconnaître à l'aide de chlorure de césium (35 a). Un mélange d'*antimoine* en quantité un peu notable, se décèle avec le même réactif (49 a). Pour de petites quantités d'antimoine et de cuivre, le traitement doit être modifié. La solution dans l'acide azotique doit être concentrée presque jusqu'à sec. L'eau chaude dissoudra les nitrates de plomb et de cuivre, en laissant de côté les acides métastannique et antimonique, des antimoniates et nitrates basiques de cuivre et de bismuth. Le résidu peut être redissous dans l'acide chlorhydrique, afin de servir à la recherche de l'étain. Ceci fait, une séparation peut s'effectuer si l'on chauffe doucement avec une lame d'étain poli. Il s'y dépose un enduit noir ou rougeâtre d'antimoine, de cuivre et de bismuth métalliques. Pour plus de détails, voir 443 d.

d. L'*arsenic* se reconnaît dans le plomb en dissolvant dans l'acide azotique, chauffant avec le chlorate de potassium et précipitant l'acide arsénique par le molybdate d'ammonium (51 b). Le précipité jaune peut être lavé, dissous dans l'ammoniaque et essayé pour l'arsenic au moyen de l'acétate de magnésium (51 a). L'essai avec l'acétate de calcium (*ibid.*), est entravé par la formation d'un abondant précipité de molybdate de calcium.

Les alliages d'étain et d'*arsenic* sont d'un examen difficile. Le traitement par l'acide azotique et le chlorate de potassium produirait un précipité blanc d'acide métastannique et d'un arséniate stannique $\text{As}_2\text{O}_3\text{Sn}^2, 10\text{H}^2\text{O}$. Ce dernier composé est presque insoluble dans l'acide azotique; chauffé avec de l'acide azotique étendu et du molybdate d'ammonium, il est lentement décomposé. Si l'on calcine le précipité blanc avec du carbonate de sodium, et qu'on reprenne la masse par l'eau, il restera comme résidu beaucoup d'anhydride stannique. Sur la solution on peut faire l'essai avec l'acide azotique et le molybdate d'ammonium, mais le résultat est plutôt peu satisfaisant. — On en obtient un meilleur par la méthode suivante : le précipité blanc est séché, humecté d'acide azotique et séché de nouveau, afin d'y détruire un reste de chlorure stannique. Si l'on fait bouillir avec de l'eau et du carbonate de sodium, il se dissoudra de l'arséniate de sodium et un peu de stannate. L'acide stannique se précipite si l'on chauffe avec du chlorure d'ammonium. Dans la solution limpide, on recherche alors l'*acide arsénique*, avec l'acétate de zinc et l'ammoniaque. L'arséniate ammoniaco-zincique montre les mêmes formes que le sel de calcium correspondant (13, p. 36), qui ne conviendrait pas dans le cas présent à cause de la grande quantité de carbonate soluble. L'essai ainsi modifié est cependant aussi décisif pour l'arsenic que celui qu'on fait avec un sel de calcium. Si la proportion d'arsenic est très faible, on peut enlever une grande partie de l'étain par un traitement avec l'acide chlor-

hydrique fumant auquel on ajoute de temps à autre une goutte d'acide azotique. Si l'on chauffe à la fin de l'opération, on évitera toute perte en précipitant tout l'arsenic qui pourrait avoir été dissous.

142. Alliages pour clichés.

Ce sont des composés d'étain, de plomb et de bismuth; le métal de Wood et celui de Lipowitz sont formés d'étain, plomb, bismuth et cadmium.

L'observation du point de fusion peut fournir une indication au sujet de la composition. On chauffe une parcelle de l'alliage sur une bande de tôle de fer, tout au voisinage d'un petit morceau de soudure des plombiers; il fondra avant la soudure, s'il renferme du bismuth. On chauffe ensuite dans l'eau acidulée par une goutte d'acide chlorhydrique; si l'alliage ne fond pas, la présence du cadmium est tout à fait improbable.

Pour une analyse complète, dissoudre un échantillon dans l'acide azotique, évaporer jusqu'à ce que le résidu soit presque sec, chauffer avec une grosse goutte d'eau et décantier la solution qui renferme le plomb, le cadmium et une trace de bismuth. Le résidu est traité par l'acide azotique, l'excès d'acide est chassé et la présence du bismuth établie par un essai avec l'oxalate monopotassique ou le sulfate de potassium (48 a, etc.). Le résidu, s'il y en a un, est dissous dans l'acide chlorhydrique et essayé pour l'étain. — Dans la solution contenant le plomb et le cadmium, on décèle le plomb par addition d'une trace d'iodure de potassium (22 b). On évapore alors avec l'acide sulfurique, le sulfate de cadmium est redissous dans l'eau et l'oxalate de cadmium précipité par l'addition d'oxalate de potassium (14 b). Si le précipité montrait un aspect microcristallin suspect, indiquant la présence du zinc, il faudrait le chauffer avec de l'acide sulfurique, ajouter un excès d'ammoniaque caustique et effectuer la séparation du cadmium et du zinc par le carbonate de sodium (13 a). La présence du cadmium peut être établie en exposant les cristaux à un courant de gaz acide sulfhydrique. Ils se coloreront en jaune vif, s'ils renferment du cadmium.

143. Alliages pour coussinets, métaux antifriction.

Quelques analyses donneront une idée de la composition très variable des alliages pour coussinets :

	Étain.	Antimoine.	Cuivre.	Plomb.	Zinc.
Chemins de fer prussiens.	91	6	3	»	»
Chemins de fer bavares	74	13	11	»	»
Métal magnolia	90	8	2	»	»
Métal magnolia	5,9	16,3	»	77,8	»
Métal de Fenton.	»	14,5	5,5	»	80

a. Le zinc se reconnaît de la même manière que dans le laiton (131). S'il y a, en outre, du plomb, celui-ci se précipite immédiatement de sa solution dans les alcalis, si l'on ajoute du carbonate d'ammonium. La liqueur est alors décantée et abandonnée à elle-même, afin qu'elle dépose les tétraèdres caractéristiques du

zinc. En agissant sur le métal de Fenton, l'acide sulfurique étendu dissout du zinc, en même temps qu'une trace de cuivre. Dans cette solution, on peut directement rechercher le zinc à l'aide du carbonate monosodique (13 a).

Le *plomb* et le *cuivre* sont décelés dans une petite goutte de la solution azotique primitive, au moyen de l'azotide de potassium (141 a).

b. Le *bismuth* peut être séparé des autres métaux par la sublimation de son chlorure. La solution dans l'acide azotique est évaporée à deux reprises, la seconde fois avec de l'acide chlorhydrique. L'eau chaude enlèvera la plus grande partie du plomb; le résidu est traité comme il a été dit au paragraphe 70. Si la chaleur n'a pas été poussée jusqu'au rouge sombre, le *bismuth* sera assez prédominant pour que sa présence dans le sublimé puisse être aisément établie par un essai avec l'oxalate monopotassique ou le sulfate de potassium.

c. L'*antimoine* peut être recherché dans le sublimé, mais sa présence ne sera établie avec certitude que si sa proportion dans l'alliage s'élève à 20 p. 100 environ. Un essai décisif consiste dans la précipitation de l'antimoniate de sodium qui fournit encore de bons résultats avec des alliages contenant 3 p. 100 d'antimoine. Le résidu des oxydes et des nitrates basiques est fondu avec du nitre (49 d), la masse fondue est chauffée avec de l'eau et un peu de potasse caustique, et la solution est essayée avec le chlorure de sodium et l'alcool.

d. Si l'alliage est surtout composé d'étain et de plomb, traiter par l'acide azotique et évaporer dans un creuset de porcelaine, humecter avec de l'acide chlorhydrique, évaporer encore une fois, puis chauffer avec une grande quantité d'eau; le cuivre, l'étain et presque tout le plomb entreront en dissolution. Traiter le résidu par l'acide chlorhydrique et précipiter l'antimoine métallique, le bismuth et le cuivre en chauffant la solution sur une lame d'étain. Le revêtement noir formé de métal pulvérulent est détaché par un prompt chauffage avec de l'acide chlorhydrique; il est ensuite lavé, oxydé par l'acide azotique et fondu avec du nitre pour la recherche de l'antimoine. Le *bismuth* est recherché dans le résidu laissé par la solution d'antimoniate de potassium.

3. Alliages des métaux précieux.

144. Propriétés générales.

Tous les alliages des métaux précieux possèdent une tendance marquée à la cristallisation, qui les porte à se dédoubler en alliages de fusibilités différentes. Ainsi, sur des surfaces corrodées, 3 p. 100 d'or dans l'argent se trahissent par des filaments jaunes sur un fond blanc; 2 p. 100 d'or peuvent se reconnaître sur des spécimens de ses alliages avec le cuivre; la même limite se retrouve pour les alliages de *platine* avec le cuivre ou le zinc. Avec l'*argent*, la liquation va encore plus loin. Dans le zinc, 0,5 p. 100 d'argent amènent une abondante cristallisation du composé AgZn qu'il est facile de faire apparaître sur des surfaces doucies en les attaquant par un alcali caustique ou par l'acide sulfurique. Dans le *cuivre*, 0,1 p. 100 d'argent produira des filaments blanchâtres brisés en morceaux; 0,5 p. 100 amène la formation d'un réseau ininterrompu sur des boutons de

1,5^{es}; on arrive à reconnaître sans difficulté 1 p. 100 sur des boutons aplatis de 0,3^{es}, fondus sur le charbon à la flamme du chalumeau (fig. 79). Comme cet



Fig. 79. — Cuivre avec 1 p. 100 d'argent; bouton aplati, découpé par l'acide azotique (40 diam.).

essai est très commode, quelques détails ne seront pas superflus. On fond sur le charbon un échantillon de 0,2-0,4^{es}; si l'on emploie une flamme réductrice, le borax est rendu inutile. Lorsque le métal est fondu en un bouton arrondi, on doit diminuer le vent, afin de permettre à la solidification de se faire graduellement et dans une atmosphère réductrice. Généralement, on peut par cette pratique éviter le rochage; si cet accident avait lieu, il ne resterait qu'à refondre avec un peu de borax. Les boutons sont aplatis dans un mortier de fer en disques de 5^{mm} de diamètre, puis une de leurs faces est dressée avec une lime douce et finie sur une pierre à aiguiser à grain fin.

On trouvera avantageux d'enduire la pierre de très peu de pétrole, lors du polissage de petits échantillons. L'attaque se fait avec de l'acide azotique concentré : on dépose l'échantillon sur un porte-objet ou on le touche avec une baguette de verre du même diamètre trempée dans l'acide, et l'on plonge l'échantillon dans une cuvette d'eau lorsque l'effervescence s'est étendue sur toute sa surface. Après qu'on l'a frotté avec un linge, il est prêt à être examiné. Quelquefois la cristallisation part de différents points; en ce cas, on trouvera le réseau entremêlé de dessins rayonnants. Si l'on pouvait éviter ces irrégularités, de telles attaques pourraient être utilisées pour l'estimation rapide de petites quantités d'argent.

La coloration par la chaleur fournit des effets frappants avec les alliages pauvres d'or ou d'argent avec le cuivre. Si la teneur en métal précieux dépasse 20 p. 100, la coloration devient faible.

145. Alliages d'or.

a. Les alliages d'or et d'argent sont faciles à examiner, si la teneur en argent est inférieure à 30 p. 100. L'argent s'extraît avec l'acide nitrique (pour l'essai, voir 7, a et b), puis l'or est dissous dans l'eau régale et recherché à l'aide du chlorure stanneux et du nitrate de thallium (26, a et b). Les échantillons composés de parties égales d'or et d'argent (par exemple, certaines variétés d'or natif), sont réfractaires à l'action des dissolvants. On doit les allier avec trois fois leur poids de plomb à la flamme du chalumeau ou encore avec du cadmium qu'on fond au creuset de porcelaine sous une couche de cyanure de potassium. L'argent se dissout alors dans l'acide azotique en même temps que le métal prédominant. Si l'on a fait usage du cadmium, la solution peut être immédiatement essayée avec le dichromate de potassium; si l'on s'est servi du plomb, il y a lieu d'évaporer, laver avec une goutte d'eau froide qui laissera indissous une grande partie du nitrate de plomb et précipiter le reste par évaporation avec l'acide sulfurique, redissoudre alors dans l'eau chaude et ajouter du dichromate. — Les alliages dans lesquels l'or prédomine sont attaqués par l'eau régale; l'or se dissout, le chlo-

rure d'argent reste sous forme d'enduit adhérent, quelquefois coloré en jaune par du chloraurate d'argent. On le dissout dans l'ammoniaque et l'on fait l'essai en laissant s'évaporer ce dissolvant (7 a).

b. Les alliages d'or et de *cuivre* sont chauffés avec de l'acide azotique. S'ils sont peu riches en or, ce dernier métal se trouve désagrégé à l'état d'une poudre brun foncé. Avec des boutons aplatis, un court traitement suffit généralement; l'enduit de couleur foncée est détruit par friction avec un fil de platine. Les parcelles foncées sont rapidement lavées, dissoutes dans l'eau régale et soumises à l'essai avec l'azotate de thallium (26 a).

146. Alliages d'argent.

a. Les alliages de *cuivre* et d'*argent* se dissolvent rapidement dans l'acide azotique. Généralement, on peut rechercher directement l'*argent* dans la solution à l'aide du dichromate de potassium. S'il y a très peu d'argent, il faut faire l'essai avec le chlorure de sodium ou bien encore précipiter l'argent sur le cuivre métallique. Si l'on a choisi cette dernière méthode, évaporer, redissoudre dans l'eau et ajouter une petite lame de cuivre.

Au bout d'une heure, plonger le cuivre dans une grosse goutte d'ammoniaque caustique et détacher le précipité par brossage.

b. Les alliages d'*argent* et de *maillechort* sont dissous dans l'acide azotique, les azotates convertis en sulfates neutres, et ceux-ci traités par le fer métallique. Le fer s'incruste alors de cuivre et d'argent, le zinc et le nickel restent dissous. Voir *alliages de cuivre, maillechort* (140).

c. Les alliages d'*argent* et d'*aluminium* sont de même traités par les acides azotique et sulfurique. Si le titre en argent n'est pas trop bas, la solution des sulfates déposera par refroidissement des cristaux de sulfate d'argent (87 b). L'aluminium est ensuite précipité par le chlorure de césium. S'il y a très peu d'argent, l'alliage est à peine attaqué par l'acide azotique; dans ce cas, on dissout l'aluminium dans la potasse caustique et le résidu de cette désagrégation est repris par l'acide azotique.

147. Alliages de platine.

On les dissout dans l'eau régale, et l'on recherche le platine avec le chlorure d'ammonium. On rencontre de sérieuses difficultés lorsqu'on a affaire à des alliages qui renferment de 20 à 30 p. 100 de plomb ou d'argent. De tels alliages sont à peine attaqués par l'eau régale et pas du tout par l'acide azotique. On doit les refondre avec le double de leur poids de plomb ou de cadmium pour former un alliage qui convienne au traitement par l'acide azotique.

Pour le *platine natif*, voir le chapitre suivant.

VI. EXAMEN DE QUELQUES COMBINAISONS DES ÉLÉMENTS RARES

148. Platine natif (minerai de platine).

Ce minerai est chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis lavé, ce qui a pour effet d'éliminer le *fer*. On traite alors par l'eau régale à la température ordinaire.

a. En présence de l'or, le dissolvant se colore rapidement en jaune clair, autrement il ne prend que très lentement une faible teinte brunâtre. On concentre, on évapore presque à sec, on ajoute une petite goutte d'eau et un grain de chlorure de rubidium; puis, s'il est nécessaire, un grain d'azotate de thallium (87 c).

b. Pour l'osmiure d'iridium, sa grande dureté, qui est de 7, fournirait un caractère distinctif de grande valeur, si ce n'était la présence de petits grains de spinelle et de zircon qui se rencontrent fréquemment dans les échantillons de mine de platine. On peut effectuer une séparation de l'osmiure d'iridium d'avec ces minéraux en fondant un échantillon de minerai à la flamme du chalumeau avec quatre fois son poids de cuivre et un peu de borax. Le métal fondu est déposé dans un trou conique creusé à la surface du charbon et maintenu à l'état liquide pendant deux minutes environ.

Grâce à ce traitement, le platine s'allie au cuivre, tandis que l'osmiridium très dense tombe au fond et se ramasse à la pointe du cône. Le culot conique de cuivre est alors limé sur les côtés et sur la base, jusqu'à ce que la lime commence à gratter un des grains très durs de l'osmiure; on plonge ensuite le culot dans l'acide azotique concentré. Les grains blancs d'osmiure d'iridium, se détacheront alors vivement sur le culot, au milieu du platine pulvérulent. Il sont excessivement durs et font de profondes rayures sur le verre et le feldspath.

c. Si l'alliage avec le cuivre, ou un alliage analogue fait avec le plomb est traité par l'acide azotique, le *palladium* se dissout; on peut le recueillir en le précipitant sur une petite lame de cuivre.

Le résidu pulvérulent est traité par l'eau régale; le platine, l'iridium et le rhodium se dissolvent en même temps que du cuivre ou du plomb. S'il y a beaucoup d'iridium, une partie de celui-ci reste sous forme de poudre cristalline. Le chlorure d'ammonium précipitera des octaèdres rougeâtres formés de chloroplatinate et de chloroiridate. Le rhodium restera dans la solution en même temps que le cuivre ou le plomb.

149. Recherche de l'acide osmique.

a. Si le minerai de platine lavé est traité directement par l'eau régale, l'action de celle-ci est lente, même avec l'aide de la chaleur. La solution seule renfermera: platine, iridium, palladium, rhodium, or, fer et cuivre. Le ruthénium reste indissous en même temps que l'osmiure d'iridium, et il se volatilise du peroxyde d'osmium (acide osmique). Si l'on veut rechercher ce corps, le traitement par l'eau régale doit se faire dans une petite cornue. Le liquide distillé est fractionné par une seconde distillation, et les vapeurs sont absorbées par une lessive de potasse concentrée. On évapore la liqueur alcaline avec quelques gouttes d'alcool et l'on voit s'il se sépare des cristaux violets. S'ils n'apparaissent pas, chauffer avec de l'acide azotique concentré et un grain de chlorate de potassium, jusqu'à ce qu'on ait chassé par distillation deux ou trois gouttes, qu'on absorbe encore par la potasse caustique. Une deuxième concentration en présence d'alcool décidera s'il s'est volatilisé de l'osmium (33 b). Quelques auteurs affirment qu'une solution d'osmite de potassium ne peut supporter l'action de la chaleur; cette

assertion n'est pas exacte, s'il y a dans la liqueur un excès de potasse caustique. En ce cas, on peut effectuer impunément la concentration à l'ébullition. Les octaèdres rhombiques violets d'osmite disparaîtront au bout de quelques heures; on pourra les faire reparaitre par addition de potasse caustique et d'alcool.

b. La fusion avec un mélange à parties égales de potasse caustique et de chlorate de potassium est une excellente méthode pour extraire l'osmium du minerai du platine et de l'osmiure d'iridium.

Si l'échantillon a été réduit en poudre fine dans un mortier d'agate (ce qui est une assez ennuyeuse opération), il suffit de prendre 0^{gr},05 de minerai de platine. On commence par fondre environ 0^{gr},2 de potasse caustique et 0^{gr},2 de chlorate de potassium dans un petit creuset de porcelaine, ajouter le métal, élever la température jusqu'à amener une effervescence modérée et continuer à chauffer jusqu'à ce que celle-ci cesse.

Si l'osmium ou le ruthénium sont présents, la masse fondue prendra une coloration jaune ou brunâtre. On dissout dans quelques gouttes d'eau et l'on ajoute de l'acide azotique concentré. S'il se développe une forte odeur d'acide osmique, il faut couvrir avec un verre de montre plat sur lequel on a étendu une goutte de lessive de potasse concentrée, et chauffer doucement. La potasse se colorera en jaune par suite de formation d'osmate qu'on pourra réduire à l'état d'osmite par l'alcool.

L'iridium se convertit en un oxyde noir, insoluble dans tous les dissolvants.

c. On peut décomposer toutes les variétés de minerais de platine en les traitant par le chlore au rouge sombre (méthode de Wöhler), de manière à obtenir des composés solubles. Cette méthode est expéditive et peut s'appliquer à de très petits échantillons. Le métal en grains grossiers doit être pilé, puis réduit en poudre dans un mortier d'agate. On en mélange intimement 0^{gr},2 à 1^{gr} avec un poids quadruple de chlorure de sodium calciné. La boule du tube à chloruration (fig. 80), est chargée de chlorate de potassium (0^{gr},05 à 0^{gr},2), puis le mélange de

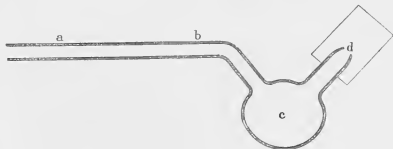


Fig. 80. — Tube à chloruration (grand. nat.). Largeur du tube, 3-5^{mm}.

sel marin et de minerai est introduit à l'extrémité opposée et étendu en couche qui remplit la partie étroite du tube sur la moitié de sa section. La partie étroite a b est portée au rouge sombre, puis, on introduit en d, à l'aide d'une petite pipette une goutte d'acide chlorhydrique concentré; on y glisse un petit bouchon de liège et l'on continue à chauffer de a en b, jusqu'à ce que la couleur du

mélange ait passé au brun rougeâtre assez vif. Si l'iridium est présent en quantité considérable, la couleur revêt une teinte plus sombre. Cette opération prendra de 2 à 5 minutes. Si l'on n'apercevait pas la teinte verdâtre du chlore entre *b* et *c*, on devrait ajouter une goutte d'acide chlorhydrique. L'osmium se reconnaît à l'odeur de son peroxyde volatil, ainsi qu'à un sublimé rouge de tétrachlorure d'osmium en *a*. Le tube est alors coupé en *b*, son contenu lavé avec quelques gouttes d'eau dans un petit creuset et on laisse la liqueur se clarifier par le repos. Si l'on perçoit une forte odeur d'acide osmique, chauffer avec une goutte d'acide azotique et absorber les vapeurs d'acide osmique avec de la potasse caustique (149 *b*). S'il y a un dépôt un peu considérable, on le sèche, on broie avec du chlorure de sodium et on lui fait subir une deuxième chloruration.

150. Examen d'une solution contenant platine, palladium, iridium et rhodium.

Cette méthode est le résultat de nombreux essais. Elle ne peut élever de prétentions à une extrême sensibilité, mais on la trouvera expéditive et satisfaisant à des exigences raisonnables.

a. Évaporer la solution; si l'on a fait usage de l'eau régale, dissoudre dans l'eau; si l'on a fait une chloruration (149 *c*), épuiser la masse de sel par un mélange d'eau et d'alcool à parties égales, et la jeter lorsqu'elle est devenue absolument blanche; chasser l'alcool à l'aide d'une douce chaleur. Précipiter le platine et l'iridium par un léger excès de chlorure d'ammonium; un précipité rougeâtre indique la présence d'iridium. Évaporer et laver avec parties égales d'eau et d'alcool.



Fig. 81. — Chlororhodate de palladium-ammonium (130 d.).

b. Les eaux de lavages sont concentrées après addition d'une petite goutte d'eau régale, jusqu'à commencement de cristallisation, puis on ajoute un excès d'ammoniaque. Si la liqueur renferme une quantité considérable de palladium et de rhodium, il se séparera des bâtonnets et losanges violets, de 10-30 μ d'un chlororhodate de palladium-ammonium, $2(\text{PdCl}^3 \cdot 4\text{AzH}^3)\text{Rh}^2\text{Cl}^6$ (fig. 81). Une douce chaleur favorise



Fig. 82. — Chlorure de palladium-ammonium et chlorure double de rhodium et ammonium (130 diam.).

la cristallisation. Si le précipité est insuffisant, ajouter une goutte d'acide chlorhydrique, chauffer doucement et laisser le liquide sécher à la température ordinaire. Bientôt, il apparaîtra de grandes aigrettes et croix brunâtres, de 150-300 μ , formés d'un chlorure de palladium-ammonium, $\text{PdCl}^3 \cdot 2\text{AzH}^3$, ayant l'aspect de copeaux contournés; plus tard on verra sur les bords de la goutte, des rhombes et rectangles roses, de 15-60 μ (fig. 82). Ce sont des cristaux du chlorure double de rhodium et d'ammonium $\text{Rh}^2\text{Cl}^6 \cdot 2\text{AzH}^3\text{Cl} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, peu solubles dans une solution saturée de chlorure d'ammonium.

Si l'essai ne fournissait pas de résultats satisfaisants, chauffer avec un excès d'acide chlorhydrique, transporter la solution trouble sur une lame de zinc, chauffer doucement, détacher par frottement avec une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique étendu le précipité noir de palladium et de rhodium métalliques, et le laver sur un porte-objet. L'iridium qui a échappé à la précipitation dans le traitement a, est aussi précipité à l'état de poudre noire. Les particules noires sont chauffées avec de l'acide azotique, qui dissout le *palladium* (29 a). Si l'on chauffe avec de l'eau régale, l'*iridium* se dissout lentement (30 a). La poudre noire qui peut rester après un traitement répété par l'eau régale concentrée est malaxée avec de l'eau et du sulfate monopotassique, de manière à former une pâte; celle-ci est recueillie sur un fil de platine et fondue au rouge sombre. Si le rhodium est présent, la masse sera rouge pendant qu'elle est encore chaude, et jaune après refroidissement. On le dissout dans l'eau et on l'essaie avec l'azotite de potassium et le chlorure de césium (31 a).

d. Le platine peut être séparé de l'*iridium* (précipité a), si l'on chauffe avec de l'eau et de l'acide oxalique. Ce traitement doit être continué jusqu'à ce que les nouveaux cristaux montrent une couleur jaune pur. La liqueur mère contenant le tétrachlorure de platine et le trichlorure d'iridium est bouillie avec de l'eau régale et évaporée. Le résidu est dissous dans une goutte d'eau et la solution soumise à la précipitation fractionnée avec le chlorure d'ammonium. Il se précipite d'abord du *chloroplatinate*; plus tard, il se forme des cristaux rougeâtres contenant, à l'état de mélange, une quantité considérable de *chloroiridate*.

151. Sur les minéraux contenant des acides tantalique et niobique.

La niobite ou colombite, la tantalite et les minéraux voisins peuvent être décomposés par fusion avec du sulfate monopotassique ou encore avec de la potasse caustique.

a. Une autre méthode, la fusion avec des fluorures, pourrait paraître la plus rationnelle à un point de vue théorique, parce qu'elle conduit par le chemin le plus court aux composés caractéristiques du silicium, du titane, du tantale et du zirconium. Mais si on la met en pratique, on rencontre de sérieuses difficultés dues à des variations dans la composition des fluosels obtenus par voie sèche. Si l'on traite la masse fondue par l'acide sulfurique, il se dégage du fluorure de silicium. Le résidu est presque identique avec celui de la fusion avec le bisulfate de potassium. Peu de minéraux résisteront à ce traitement.

b. La fusion avec le sulfate monopotassique est d'un usage courant dans les laboratoires de chimie. Cette opération doit être conduite au rouge sombre, et l'on doit garder cette température jusqu'à ce que tout se soit dissous en formant un liquide limpide brunâtre. Les difficultés qu'on pourrait trouver pour y arriver tiennent soit à la volatilisation de l'acide sulfurique, soit au manque de dissolvant. Alors, il faudrait laisser refroidir, ajouter un peu de sulfate et de l'acide sulfurique concentré, puis chauffer de nouveau, d'abord avec précaution pour éviter les boursofflements et les projections. La masse en fusion est coulée sur une plaque en fer ou en ardoise bien propre. L'eau dissoudra le fer, le manga-

nèse, l'aluminium, le magnésium et le calcium, en laissant les acides niobique et tantalique à l'état de pureté relative. Cet avantage est cependant contre-balancé par plusieurs inconvénients. L'acide titanique se dissout avec les métaux; quelquefois ceci est favorable à l'opérateur. Mais si ce dernier veut déceler de petites quantités de titane, ce n'est pas là ce qu'il aurait désiré, et si le zirconium est présent, l'acide titanique devient très gênant, parce qu'il reste en partie avec la zircone. L'acide tungstique restera avec les acides niobique et tantalique; il en est de même du zirconium qui demeure sous forme de sulfate insoluble. S'il y a, en outre, des métaux de la célite, leurs sulfates formeront des sels doubles presque insolubles avec le sulfate de potassium.

La fusion avec le bisulfate de potassium rend d'excellents services lorsqu'on veut séparer l'uranium, d'avec les acides de la niobite, dans la samarskite et les minéraux analogues. La solution est évaporée avec un excès d'ammoniaque, le résidu lavé à l'eau et légèrement chauffé avec une solution concentrée de carbonate d'ammonium. La solution ammoniacale est essayée avec l'azotate de thallium (59 b), ou bien encore elle est évaporée, le résidu dissous dans l'acide acétique et essayé avec l'acétate de sodium (59 a).

c. La calcination avec le carbonate de sodium fournira du *tungstate de sodium* soluble, tandis que l'acide titanique et les acides de la niobite sont convertis en sels sodiques insolubles. Le carbonate de sodium doit s'employer avec ménagement, on doit en mettre juste assez pour former une masse frittée lorsque le mélange est porté au rouge vif pendant une demi-minute. Un excès apporterait du trouble dans l'essai final. Avec un peu d'exercice, on obtient des solutions concentrées et pures de tungstate, fournissant de splendides cristallisations avec l'azotate thalleux et un grain d'alcali caustique (58 c). Il n'y a pas lieu de recommander la précipitation à l'état de phosphotungstate.

Pour une analyse microchimique complète, le minéral doit être calciné avec de la potasse caustique. Si l'on a déjà extrait l'acide tungstique (et la silice), à l'aide de carbonate sodique, deux calcinations avec la potasse caustique sont nécessaires. La première portion de potasse sert à décomposer les sels de sodium. Si l'on traite ensuite par l'eau, on dissout de la soude caustique et un peu de niobate. En somme, les deux calcinations fourniront un meilleur résultat qu'une fusion complète avec une grande quantité de potasse caustique, qui rend ennuyeuse et imparfaite la précipitation des acides de la niobite. La première solution est généralement colorée en vert foncé par du manganate; on peut ajouter un peu de nitre à la potasse, afin de faire passer tout le manganèse dans cette solution. On la précipite par la chaleur avec une goutte d'alcool et la solution claire est filtrée, ou bien encore le liquide trouble est évaporé et le résidu redissous dans l'eau. Après une seconde calcination et lessivage, le résidu doit être bouilli deux fois avec l'eau, si l'on veut extraire la totalité des sels de potassium, notamment le *tantalate* qui est beaucoup moins soluble que le *niobate*. Tous deux sont précipités sous forme de sels sodiques, presque insolubles dans une solution concentrée de soude caustique. Le chlorure de sodium agit lentement et tend à remplir la goutte de cristaux cubiques de chlorures de sodium et de potassium; l'acétate de sodium convient mieux. On commence par ajouter une forte dose de soude caustique en renforçant son effet, s'il est néces-

saire, par de l'acétate de sodium. Pour plus de détails, voir 46 et 47. — Si l'on désire séparer le tantale d'avec le niobium, il faut évaporer, laver rapidement à l'eau froide, ajouter de l'acide chlorhydrique, laver et transporter les deux acides de la niobite sur un porte-objet verni, afin de les soumettre au traitement par l'acide fluorhydrique.

152. Cas où des terres rares accompagnent les acides de la niobite.

Il peut arriver qu'on trouve dans le résidu du traitement par l'eau, du *thorium*, du *titane*, du *zirconium*, des métaux de la *gadolinite* et de la *cérite*, mélangés avec une quantité considérable d'oxyde de fer.

Première méthode. Traitement par l'ammoniaque. — On peut extraire le *thorium*, le *zirconium* et l'*yttrium* à l'aide d'un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium, pourvu que l'aluminium et le titane soient absents.

a. Le résidu d'où l'on a extrait les acides de la niobite est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré, la solution est évaporée et les chlorures desséchés sont traités par le mélange ammoniacal à la température ordinaire. Une partie de la solution est essayée pour le *thorium* avec l'azotate thalleux (38 b), la plus grande fraction est évaporée, le résidu dissous dans l'acide nitrique faible.

b. Cette solution est précipitée par l'oxalate monopotassique. Les oxalates d'*yttrium* et de *thorium* se déposent immédiatement sous forme de poudre blanche dense, l'oxalate double de potassium et de *zirconium* (37 a), cristallisera plus tard le long des bords de la goutte. On peut le dissoudre dans l'eau chaude et le faire recristalliser par concentration. On devra rechercher les octaèdres limpides de $(C^3O^2)^+K^+Zr, 4H^2O$, au milieu des cristaux prismatiques de l'oxalate monopotassique.

c. Pour rechercher l'*yttrium*, on chauffe doucement les oxalates insolubles, avec une solution de carbonate d'ammonium (48 b); il s'engendre des petits cristaux octaédriques, ressemblant à ceux d'oxalate de calcium.

Le résidu du traitement a est dissous dans l'acide chlorhydrique. De la solution neutre, le sulfate de sodium précipitera des sulfates doubles sodiques des métaux de la *cérite* (45 d).

Deuxième méthode. Séparation en solution acide. — Il peut y avoir à la fois du titane et du zirconium.

d. On dissout et l'on évapore, comme plus haut; on redissout dans l'eau. On précipite les métaux de la *cérite* par le sulfate de sodium (45 a). La liqueur mère est doucement chauffée avec un grain de ce même sulfate, si l'on veut s'assurer que la précipitation des métaux de la *cérite* a été complète. S'il se précipite une poudre blanche, chercher à voir avec un fort grossissement si elle montre les formes lenticulaires du sulfate sodio-céreuse (45 a), autrement, y rechercher l'acide titanique avec le ferrocyanure de potassium.

e. L'ébullition de la liqueur mère diluée précipite de l'acide titanique; on le laisse se déposer. Après avoir lavé soigneusement à l'acide chlorhydrique étendu, on l'essaie avec un grain de ferrocyanure de potassium. S'il est pur, il se colore

en jaune brun intense; s'il n'est pas exempt de fer, il tourne au vert sale. La zirconie et le sulfate de zirconium ne se colorent pas. Si le précipité est trop léger pour être lavé, il faut le dissoudre en le chauffant avec une petite goutte d'acide sulfurique concentré. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une trace d'acide sulfurique. Après refroidissement, on y dépose une grosse goutte d'eau et l'on chauffe encore à l'ébullition. On trouvera la plus grande partie de l'acide titanique adhérente au verre.

f. Pour déclore le *zirconium* dans un précipité d'acide titanique, on peut recommander l'essai avec l'acide fluorhydrique ou avec le fluorure d'ammonium (37 c). Généralement, il en restera assez en solution pour qu'on puisse le reconnaître dans la solution à l'état d'oxalate *zirconico-potassique*. Le thorium et l'yttrium sont précipités par l'acide oxalique, tandis que le zirconium reste dissous à la faveur d'un excès de réactif. Il est précipité de la liqueur mère par l'addition d'oxalate de potassium.

g. Le mélange des oxalates de *thorium* et d'*yttrium* est calciné, et les oxydes résultants traités par l'acide chlorhydrique. On en extrait ainsi l'yttrium, qu'on précipite alors sous forme d'oxalate et qu'on caractérise par le carbonate d'ammonium (18 b). L'oxyde de thorium est facilement dissous à chaud dans l'acide sulfurique concentré.

153. Sur les minéraux qui renferment du titane, du zirconium ou du vanadium.

a. Le *zircon*, la *cyrtolite* et le *malakon* sont décomposés par voie de fusion au rouge vif avec la soude caustique; la masse fondue est reprise par l'eau. Le silicate de sodium se dissout, le zirconate reste comme résidu assez soluble dans l'acide chlorhydrique. Les minéraux contenant du zirconium et du titane (*polymignite*, *ørstedtite*) sont traités de la même manière. L'acide tungstique se dissout en même temps que la silice. L'*uranium* (dans l'*euxénite*) est recherché dans le liquide d'où l'acide titanique a été précipité par l'ébullition (voyez *samaraskite*, 151 b).

b. Si le titane et le zirconium sont associés avec le *silicium* et l'*étain*, fondre avec la soude caustique et traiter par l'eau, qui dissoudra le silicate de sodium et presque tout le stannate. Essayer une goutte de la solution pour l'étain (35 a), ajouter au reste un léger excès d'acide chlorhydrique, transporter sur un porte-objet verni et ajouter du fluorure d'ammonium. Il se séparera du *fluosilicate* de sodium et un peu de *fluostannate*, tous deux de forme hexagonale. S'il restait quelque incertitude, laver le précipité et le chauffer sur un porte-objet ordinaire avec une solution de chlorure de baryum. Ces derniers fluosels sont rapidement décomposés; le *fluostannate* fournit des grains amorphes presque opaques, et le *fluosilicate* des aiguilles transparentes, semblables à du gypse (19 b).

Pendant ce temps, le résidu contenant du titane et du zirconium a été lavé. On peut l'examiner suivant deux méthodes différentes. Il est immédiatement soluble dans l'acide fluorhydrique ou dans une solution de fluorure d'ammonium acidulée par l'acide chlorhydrique. Cette solution est essayée par le chlorure de rubidium; le *fluotitanate* (36 b) apparaîtra avant le *fluozirconate*

(37 b). Il faut avoir soin de faire aussi l'essai pour le fer et l'aluminium, si l'on veut éviter d'être induit en erreur par le fluoferrite et le fluoaluminate d'ammonium (42 b, 43 b). Pour cet essai, une petite goutte de la solution dans l'acide fluorhydrique est traitée par l'acétate d'ammonium et par un excès de fluorure d'ammonium.

Cette difficulté ne se présente pas, si l'on effectue la séparation sans faire usage des fluorures. On dissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on fait bouillir avec une grosse goutte d'eau. L'acide titanique se précipite et adhère au verre. Laver à l'acide chlorhydrique, puis avec une goutte d'eau; essayer avec un granule de ferrocyanure de potassium. La coloration la plus forte (brune ou verdâtre, due à une trace de fer) se rencontre généralement sur les bords de la goutte évaporée, mais même les plus minces enduits d'acide titanique se colorent sensiblement. Un peu d'acide titanique en suspension dans la solution ne gêne nullement l'essai pour le zirconium avec l'oxalate monopotassique (37 a). La liqueur doit être concentrée avant l'addition du réactif. Cette méthode est moins élégante, mais en revanche elle est plus expéditive que la première.

c. L'ilménite et les autres fers titanés sont calcinés au rouge vif avec du carbonate de sodium. L'eau dissoudra l'excès de carbonate et en même temps les tungstate, stannate, chromate et vanadate. Une séparation peut s'effectuer par l'addition de chlorure d'ammonium. Il se précipite rapidement de l'acide stannique amorphe; un grand excès de réactif amènera la formation de cristaux lenticulaires incolores de métavanadate d'ammonium (45 a). La liqueur mère est acidulée par l'acide azotique et précipitée à chaud par une petite quantité d'acétate de plomb. Le précipité est lavé à fond avec de l'eau chaude, essayé pour le chromate de plomb, avec une trace de potasse caustique (voyez *Ferrochrome*, 121), puis avec une quantité plus forte de potasse et de nitrate thalleux pour l'acide tungstique (58 c). Le résidu du traitement par l'eau est humecté avec une petite goutte d'acide fluorhydrique et chauffé avec une goutte d'eau. Dans ces conditions, il ne se dissout que très peu de fer, tandis que beaucoup de titane entre en solution à l'état de fluotitanate de sodium. On précipite celui-ci avec du nitre sur une lame ordinaire (36 a). Si le titane n'était présent qu'en très petite quantité, il se dissoudrait plus de fer. On emploierait en pareil cas le chlorure de rubidium au lieu de nitre.

154. Étain et tungstène.

On peut séparer l'étain des acides de la niobite, en procédant comme pour le tungstène (151 c). L'eau dissoudra du stannate, du tungstate et un peu de niobate; une partie de l'étain reste indissous. On aurait pu le rendre soluble en employant de la soude caustique, mais alors une quantité considérable de niobate serait passée dans la solution. On le dissout en même temps que les acides de la niobite, après calcination avec de la potasse caustique, et il reste dans la solution d'où l'on a précipité le niobate et le tantalate de sodium. En faisant bouillir cette solution avec du chlorure d'ammonium, on peut le précipiter accompagné d'un peu d'acide niobique.

En ce qui concerne l'essai pour le tungstène et pour l'étain, il y a deux cas distincts à considérer.

a. Le tungstène est prédominant. Fondre avec un alcali caustique, essayer la solution alcaline avec de l'azotate de thallium. Pour rechercher l'étain, évaporer avec de l'acide chlorhydrique, extraire le chlorure stannique au moyen d'acide chlorhydrique faible, concentrer presque jusqu'à siccité, précipiter et laver avec de l'ammoniaque caustique. Dissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique et essayer avec le chlorure de césium (35 a). Comme l'acide tungstique a des tendances à retenir de l'acide stannique, on le dissout dans l'ammoniaque; l'enduit qui peut rester est essayé comme il a été dit plus haut.

b. L'étain est prédominant. Rechercher l'étain en solution chlorhydrique (35 a). L'étain métallique est traité par évaporation à deux reprises avec l'acide azotique. Le minerai d'étain est calciné avec du carbonate de sodium au rouge vif; la masse calcinée est épuisée par l'eau et la solution évaporée deux fois avec l'acide azotique, ce qui a pour effet de convertir l'étain en acide stannique insoluble. Laver, afin d'enlever les sels solubles (des traces de chlorures seraient gênantes), extraire avec une solution faible de soude caustique, concentrer et rechercher l'acide tungstique à l'aide de l'azotate thalleux (38 c).

On peut déceler dans l'étain des traces d'acides tungstique et molybdique en dissolvant dans l'eau régale, faisant bouillir avec de l'acide azotique pour précipiter une grande partie de l'étain, évaporant la solution et traitant le résidu comme plus haut.

155. Sur les composés des métaux de la cérîte associés avec les composés du fer, de l'aluminium et des métaux bivalents.

a. La précipitation par l'acide oxalique (15 c) convient parfaitement dans le cas des solutions qui contiennent les métaux de la cérîte en même temps que de l'aluminium, du fer ou du chrome. Mais avec les métaux bivalents, elle peut conduire à des erreurs, parce qu'il se forme des oxalates doubles, souvent en telle quantité que les deux groupes de métaux se masquent mutuellement (métaux de la cérîte avec magnésium ou cadmium). L'analyse de ces oxalates fallacieux peut se faire par calcination et évaporation des oxydes avec de l'acide formique. Le résidu est traité par l'eau froide, qui laissera indissous les formiates des métaux de la cérîte (solubles dans 300-500 p.).

b. Avec le glucinium, le magnésium, le manganèse, le cadmium et le cuivre, la précipitation des métaux de la cérîte par le sulfate de sodium (15 a) fournira des résultats satisfaisants. Il en est autrement avec le zinc, le calcium, le baryum, le strontium et le plomb. Si le zinc est présent en quantité un peu considérable, le sulfate de sodium ne précipitera pas les cristaux lenticulaires bien connus (15 a), mais de petites aiguilles qu'on pourrait prendre pour des cristaux de gypse. L'ammoniaque ne sert à rien pour l'extraction du zinc; si l'on veut faire une séparation effective, il faut employer la soude caustique (131). Le baryum et le plomb peuvent être séparés des métaux de la cérîte par précipitation à l'aide du dichromate de potassium (19 c, 22 c).

c. Le calcium et le strontium seront trouvés plus gênants. Leurs sulfates formeront des composés granuleux avec ceux des métaux de la célite, lesquels ne pourront être distingués au microscope d'avec le sulfate de baryum. Ils doivent être convertis en carbonates par fusion avec du carbonate de sodium et lessivage soigneusement fait de la masse fondue, ou bien encore en oxydes; pour cela, on les chauffe avec une solution d'oxalate d'ammonium, on lave ensuite et l'on calcine les oxalates insolubles (le sulfate de strontium n'est pas décomposé).

Les carbonates ou oxydes sont traités par l'acide formique (155 a). Le calcium et le strontium sont précipités de leur solution dans l'acide formique sous la forme de tartrates (21 b, 20 c). Pour de petites quantités, on emploie la précipitation fractionnée. Le premier grain de sel de Seignette précipitera le reste des métaux cériques à l'état d'une poudre blanche et dense. Une douce chaleur contribue à maintenir en solution les tartrates de calcium et de strontium. Finalement, on obtient des cristaux bien définis qu'on peut soumettre à l'essai avec l'acide sulfurique (21 a).

156. Chrome et aluminium.

Si l'on fond certains silicates avec un alcali et qu'on reprenne par l'eau, on obtient des solutions contenant très peu de chromate mélangé avec de grandes quantités de silicate et d'aluminate. De telles solutions sont acidulées par l'acide azotique, chauffées et précipitées à chaud par l'acétate de plomb. Dans la liqueur filtrée, le plomb est précipité par un léger excès d'acide sulfurique, la solution est évaporée et le résidu lavé à l'eau. Les eaux de lavage clarifiées sont évaporées sur un espace aussi petit que possible. Le résidu, s'il y en a, est essayé dans une petite goutte d'eau avec un grain de chlorure de césium (42 a).

157. Aluminium et glucinium.

La *cymophane* ou *chrysobéryl* et le *béryl* ou *émeraude* sont décomposés lorsqu'on les chauffe avec du fluorure d'ammonium et de l'acide sulfurique. Pour rechercher du silicium dans le béryl, on couvre avec une seconde cuiller de platine humectée sur sa face extérieure et refroidie par une goutte d'eau qu'on dépose à son intérieur. La *phénacite*, SiO^2Gl^2 , se traite de la même manière. On doit chasser tout le sulfate d'ammonium et l'excès d'acide sulfurique. Le résidu est dissous dans l'eau et essayé pour l'aluminium à l'aide de chlorure de césium (42 a). Après séparation de presque tout l'aluminium à l'état d'alun de césium, l'oxalate de potassium montrera la présence du glucinium (9). La neutralité de la solution, l'absence de sels d'ammonium et un léger excès d'oxalate de potassium sont des conditions essentielles. On peut accroître la sensibilité par l'addition d'un peu d'acétate de magnésium ou de zinc.

b. Lorsqu'il n'existe que des traces de glucinium, on peut modifier comme il suit, en l'adaptant au cas du glucinium, un essai indiqué pour le sodium par M. Streng (voir 2 b). Les hydrates d'aluminium et de glucinium sont dissous dans un alcali caustique, et l'on s'assure de l'absence du zinc en essayant avec une trace de sulfure d'ammonium. On ajoute alors assez d'acétate d'ammonium

pour produire un léger précipité. En faisant bouillir, on précipite à l'état hydraté la glucine et une partie de l'alumine. La liqueur est décantée, le précipité séché



Fig. 83. — Acétate triple de glucinium, de sodium et d'uranyte (90 diam.).

est lavé. On le dissout alors dans l'acide acétique, on concentre la solution aussi loin que possible et on l'essaie avec de l'acétate d'uranyle et une très petite quantité d'acétate de sodium. Les cristaux de l'acétate triple d'uranyle, de sodium et de glucinium,



sont deux fois plus gros que les tétraèdres jaunes de l'acétate double uranico-sodique (fig. 83). En outre, ils sont presque incolores, même lorsqu'ils atteignent un diamètre de 100 μ . Tout excès d'acétate de sodium doit être évité. On essaie la solution avec l'ammoniaque et le phosphate de sodium, afin de s'assurer de l'absence du magnésium.

138. Glucinium et magnésium.

La séparation du glucinium d'avec le magnésium n'est pas exempte de difficultés. On peut l'effectuer au moyen d'un alcali caustique, pourvu que les sels ammoniacaux soient absents. Par évaporation, on assure l'adhérence de l'hydrate de magnésium au verre, cependant le lavage doit se faire avec quelques soins. Les eaux de lavages alcalines sont évaporées avec du carbonate d'ammonium. L'eau laissera un résidu de carbonate de glucinium. Si l'on présume que la quantité en sera très petite, l'addition à la solution alcaline d'un peu d'acétate d'aluminium pourra être trouvée utile. Elle augmente la masse du précipité sans nuire aucunement à l'essai final.

b. Une autre méthode est fondée sur la solubilité de la magnésie dans les solutions de sels ammoniacaux. Lorsqu'on a ajouté une forte dose de chlorure d'ammonium, l'ammoniaque caustique ne précipite plus que de la *glucine hydratée*. Une grande partie de la liqueur peut être immédiatement séparée par décantation du précipité gélatineux. Ce dernier est dissout dans l'acide chlorhydrique et purifié par une dernière précipitation, suivie d'une dessiccation et d'un lavage. Puis on le dissout dans l'acide acétique et l'on essaie avec l'oxalate de potassium. La liqueur ammoniacale est essayée pour le magnésium avec le phosphate de sodium. Cet essai peut aussi s'appliquer à la goutte qui contient le glucinium, après qu'on l'a essayée pour cet élément, afin de s'assurer si la séparation a été satisfaisante. L'essai pour le glucinium avec l'oxalate de potassium n'est cependant pas troublé par la présence d'une petite quantité de magnésium. En lui-même, l'oxalate potassico-magnésien est un composé très soluble, cristallisant difficilement; mais la présence du glucinium altère sa manière d'être, une sensible quantité d'oxalate potassico-magnésien s'incorporant dans les cristaux du sel de glucinium correspondant.

159. Glucinium, fer et manganèse. Glucinium et zinc.

Ces associations se rencontrent dans l'*helvine* et la *danalite*. Ces deux minéraux sont aisément décomposés par l'acide chlorhydrique. La solution est évaporée, le résidu dissous dans une goutte d'eau et traité par l'ammoniaque et l'eau oxygénée. Après avoir chauffé légèrement, on extrait le *glucinium* et le zinc avec le carbonate d'ammonium. La solution est évaporée, le résidu dissous dans l'acide acétique et essayé pour le *glucinium*, avec l'oxalate de potassium. L'oxalate zincico-potassique se comporte de la même façon que le composé magnésien analogue (158 b). Parfois, il apparaît autour du bord de la goutte de pâles tables hexagonales; toujours il en passe une notable quantité dans les cristaux d'oxalate potassico-glucinique. Pour déceler le zinc, on détruit l'acide oxalique en chauffant avec de l'acide sulfurique. On ajoute une goutte d'eau, puis un peu de thiocyanate d'ammonium (13 c).

160. Glucinium, aluminium, fer, yttrium et calcium.

a. Cette association se rencontre dans certaines variétés de *gadolinite*. Décomposer le minéral par l'acide chlorhydrique concentré, évaporer, redissoudre dans l'eau; la silice reste comme résidu. L'ammoniaque précipitera le glucinium, l'aluminium, le fer, l'yttrium et une trace de calcium. Le calcium est précipité à l'état de carbonate, en chauffant la solution ammoniacale avec du carbonate d'ammonium. L'enduit de carbonate calcique est lavé légèrement et essayé avec l'acide sulfurique (21 a).

b. Si l'on a employé au lieu d'ammoniaque, l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammonium, on pourrait avoir laissé échapper le glucinium, au contraire un traitement des oxydes hydratés par l'acide oxalique rend-il de grands services. L'*yttrium* (et le calcium) se transforment en oxalates insolubles, le glucinium, l'aluminium et le fer restent dissous. L'oxalate insoluble est lavé et chauffé avec de l'acide sulfurique. Le résidu est traité par une solution de carbonate d'ammonium; un peu de carbonate de calcium reste indissous. L'*yttrium* se décèle dans la solution ammoniacale par l'acide oxalique (18 b).

c. Les oxalates solubles sont convertis en sulfates par évaporation avec l'acide sulfurique. Ajouter une goutte d'eau et un peu d'alcali caustique, évaporer et laver à l'eau froide. L'*hydrate ferrique* reste indissous; la solution alcaline est évaporée avec du chlorure d'ammonium, le résidu lavé et essayé pour l'*aluminium* et le *glucinium* (157 a).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
<i>Avant-propos</i>	v

PREMIÈRE PARTIE (MÉTHODES GÉNÉRALES ET RÉACTIONS)

<i>Historique</i>	1
<i>But de l'analyse microchimique</i>	3
<i>Du matériel</i>	8
<i>Liste des réactifs</i>	15
<i>Des réactions particulières à chaque élément</i>	19
1. Potassium	19
2. Sodium	21
3. Lithium	23
3 bis. Ammonium	24
4. Césium	24
5. Rubidium	25
6. Thallium	25
7. Argent	26
8. Magnésium	28
9. Glucinium	29
10. Manganèse	31
11. Cobalt	32
12. Nickel	34
13. Zinc	35
14. Cadmium	37
15. Cérium	38
16. Lanthane	39
17. Didyme	40
18. Yttrium (et erbium)	41
19. Baryum	42
20. Strontium	45
21. Calcium	48
22. Plomb	51
23. Cuivre	53
24 et 25. Mercure (sels mercurieux et mercuriques)	55
26. Or	56
27 et 28. Platine, { 27. Chlorure platineux	57
{ 28. Acide chloroplatinique	58

	Pages.
29. Palladium	39
30. Iridium	60
31. Rhodium	60
32. Ruthénium	61
33. Osmium	61
34 et 35. Étain. { 34. Chlorure stanneux	62
{ 35. Chlorure stannique	63
36. Titane	63
37. Zirconium	64
38. Thorium	65
39. Silicium	66
40. Carbone	68
41. Bore	69
42. Aluminium	70
43. Fer. { Sels ferriques	71
{ Sels ferreux	72
44. Chrome	72
45. Vanadium	73
46. Niohium	74
47. Tantale	75
48. Bismuth	76
49. Antimoine	77
50 et 51. Arsenic (acide arsénieux et acide arsénique)	79
52. Phosphore	80
53. Azote	81
54. Soufre	83
55. Sélénium	84
56. Tellure	85
57. Molybdène	86
58. Tungstène	87
59. Uranium	88
60. Chlore	89
61. Brome	90
62. Iode	91
63. Fluor	92
<i>Tableau synoptique des réactions</i>	93

DEUXIÈME PARTIE (APPLICATION A L'EXAMEN ANALYTIQUE DES MÉLANGES).

1. <i>Marche systématique de l'examen.</i>	97
1. Essais préliminaires	97
A. Cas d'un liquide	97
64. Essai par les réactifs colorés	97
65. Essai des substances volatiles	98
66. Essai par évaporation	99
B. Cas d'un solide	100
67. Essai par dissolution	100
68. Essai par sublimation	101
69. Sublimation des produits d'oxydation	101
70. Sublimation des chlorures	103
71. Sublimation de l'eau	104
2. Examen par voie humide	104
72. Cas d'une solution dans l'eau pure	104
73. Cas d'une solution dans l'acide azotique. Précipitation des oxydes et des nitrates basiques	105

	Pages.
74. Précipitation des chlorures et des iodures	105
75. Précipitation des carbonates	106
76. Précipitation des oxalates	106
77. Séparation des métaux alcalins d'avec le magnésium	107
78. Recherche des acides	108
79. Élimination des acides phosphorique et arsénique	108
80. Séparation des métaux alcalins (potassium, sodium, lithium, rubidium, césium, thallium).	109
81. Cas des solutions qui renferment de l'acide chlorhydrique	110
82. Examen analytique des sulfates	111
83. Méthode pour distinguer les sulfates du groupe du baryum (baryum, strontium, plomb, calcium).	111
84. Traitement du mélange des sulfates de bismuth, de calcium et de sodium. . .	112
II. <i>Application de l'analyse microchimique à l'examen des eaux</i>	112
85. Examen des eaux.	112
III. <i>Examen des minerais. Recherche des métaux précieux</i>	114
86. Examen des minerais	114
87. Recherche des métaux précieux	115
IV. <i>Examen microchimique des roches</i>	116
1. Examen des lames taillées	117
88. Nettoyage	117
89. Essai des minéraux durs	117
90. Attaque des plaques polies	118
91. Essai des carbonates	118
92. Coloration des minéraux attaqués. Choix de la matière colorante	118
93. Technique de la coloration	119
94. Comment se comportent les minéraux vis-à-vis de la matière colorante . . .	119
95. Comment se comportent les roches vis-à-vis de la matière colorante	120
96. Essai pour l'acide phosphorique	121
97. Essai pour le potassium et l'aluminium	121
98. Désaggrégation des roches	121
99. Comment se comportent les roches vis-à-vis des dissolvants	122
100. Isolement des cristaux de feldspath tirés d'une soupe	123
2. <i>Examen des roches en poudre</i>	123
101. Essai des minéraux durs	123
102. Épuisement par l'eau	124
103. Épuisement par l'acide chlorhydrique	124
104. Technique de l'épuisement	124
105. Examen de la solution chlorhydrique	125
106. Interprétation des résultats. Roches granitoïdes	126
107. Roches trachytoides	126
108. Décomposition fractionnée par l'acide fluorhydrique	127
109. Réactions des minéraux attaqués par l'acide fluorhydrique	127
110. Minéraux accessoires	128
V. <i>Examen des alliages</i>	128
A. <i>Observations générales</i>	128
111. Préparation des échantillons	128
112. Examen de la dureté	129
113. Coloration des échantillons	129
114. Attaque des échantillons	130
115. Échantillons pour les analyses par fractionnement	131
B. <i>Détails de l'examen microchimique</i>	132
1. <i>Fers, fontes, aciers</i>	132
116. Recherche du carbone	132
117. Recherche du silicium	133

	Pages.
118. Recherche du phosphore	133
119. Recherche du soufre	133
120. Recherche du manganèse	134
121. Recherche du chrome	134
122. Recherche du tungstène	135
123. Recherche de l'aluminium	135
124. Recherche du nickel et du cuivre	136
2. <i>Cuivre et ses alliages</i>	136
125. Recherche de l'oxyde de cuivre	136
126. Recherche du soufre, du phosphore et de l'arsenic	136
127. Recherche de l'antimoine, du bismuth et du plomb	136
128. Divers alliages de cuivre. Cuivre et étain, bronze	137
129. Recherche de l'étain, du phosphore, du plomb et du zinc dans le bronze	137
130. Cuivre et zinc, laiton ordinaire	138
131. Recherche du zinc, du plomb et du fer dans le laiton	138
132. Bronze des statues	139
133. Cuivre et aluminium, bronze d'aluminium, laiton d'aluminium	139
134. Recherche de l'aluminium dans les bronzes et laitons	139
135. Cuivre et silicium. Bronze de silicium et bronzes de Cowles	140
136. Propriétés physiques des bronzes siliceux	140
137. Analyse des bronzes siliceux	140
138. Analyse des bronzes silico-alumineux	141
139. Cuivre et manganèse. Bronze de manganèse et laiton de manganèse	141
140. Cuivre et nickel. Nickéline, manganine, maillechort	142
141. Plomb, étain et antimoine	142
142. Alliages pour clichés	144
143. Alliages pour coussinets, métaux antifriction	144
3. <i>Alliages des métaux précieux</i>	145
144. Propriétés générales	145
145. Alliages d'or	146
146. Alliages d'argent	147
147. Alliages de platine	147
VI. <i>Examen de quelques combinaisons des éléments rares</i>	147
148. Platine natif (minerai de platine)	147
149. Recherche de l'acide osmique	148
150. Examen d'une solution contenant platine, palladium, iridium et rhodium	150
151. Sur les minéraux contenant des acides tantalique et niobique	151
152. Cas où des terres rares accompagnent les acides de la niobite	152
153. Sur les minéraux qui renferment du titane, du zirconium ou du vanadium	154
154. Étain et tungstène	155
155. Sur les composés des métaux de la célite associés avec les composés du fer, de l'aluminium et des métaux bivalents	156
156. Chrome et aluminium	157
157. Aluminium et glucinium	157
158. Glucinium et magnésium	158
159. Glucinium, fer et manganèse. Glucinium et zinc	159
160. Glucinium, aluminium, fer, yttrium et calcium	159

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

ACIDES. = Recherche de quelques —, 108.
 ACIERS, 132-136.
 ÆGYRINE, 127.
 ALBITE, 126.
 ALCALINS (MÉTAUX). = Séparation des — d'avec le magnésium, 107. = Séparation des — les uns d'avec les autres, 109.
 ALLIAGES, 128-147. = Préparation des échantillons d' — à l'état de lames taillées, 128, 131. = Attaque des échantillons d' — 131. = — de cuivre, 137-142. = — pour clichés, 144. = — pour coussinets, 144. = — d'or, 146. = — d'argent, 147. = — de platine, 147.
 ALUMINIUM, 70, 157, 159. = Essai local pour l' — dans les roches, 121. = — dans les fers, 135. = — dans les bronzes et laitons, 139, 141.
 AMMONIUM, 24, 82.
 AMPHIBOLES, 123, 127.
 AMPHIGÈNE, voyez *Leucite*.
 ANALYSE MICROCHIMIQUE. = But de l' — 3.
 ANDALOUSITE, 128.
 ANORTHITE, 120, 126.
 ANTIMOINE, 77. = — dans les alliages de cuivre, 136. = — dans ses alliages avec le plomb ou l'étain, 142.
 ARFVEDSONITE, 127.
 ARGENT, 26. = — dans ses alliages, 147.
 ARSENIC, 79. = — dans les alliages de cuivre, 136. = — dans les alliages de plomb, d'étain, etc., 143.
 ARSÉNIQUE (ACIDE), 79.
 ARSÉNIQUE (ACIDE), 79. = Élimination de l' —, 108.
 AUGITE, 117, 122, 123.
 AVANT-PROPOS, V.
 AZOTATES, voyez *Azote* et *Acide azotique*. —

Précipitation des — basiques d'une solution dans l'acide azotique, 105.
 AZOTE, 81.
 AZOTEUX (ACIDE), 81.
 AZOTIQUE (ACIDE), 98-99.
 BARYUM, 42. = Méthode pour distinguer les sulfates du groupe du —, 111.
 BASALTES, 121.
 BÉRYL, 159.
 BÉRYLLIUM, voyez *Glucinium*.
 BIOTITE, 126, 127.
 BISMUTH, 76. = Traitement du mélange des sulfates de —, de calcium et de sodium, 112. = — dans les alliages de cuivre, 136.
 BORE, 69.
 BROME, 90.
 BRONZE, 137. = — des statues, 139. = — d'aluminium, 139. = — de silicium, — siliceux, — de Cowles, 140. = — de manganèse, 141.
 CADMIUM, 37.
 CALCÉDOINE, 117.
 CALCIUM, 48, 111, 159. = Traitement du mélange des sulfates de bismuth, de — et de sodium, 112.
 CARBONATES. = Précipitation des —, 106. = Essai des — dans les roches, 111.
 CARBONE, 68. = — dans les fers, fontes et aciers, 132.
 CENTRIFUGE (FORCE). = Appareil à —, 113.
 CÉRITE. = Métaux de la —, 38-41, 153, 155.
 CÉRIUM, 38.
 CÉSIIUM, 24, 109.
 CHLORE, 89.

CHLORHYDRIQUE. = Examen des solutions qui renferment de l'acide —, 110. = Examen de la solution — des roches, 125.

CHLORITE, 122.

CHLORURES. = Sublimation des —, 103. = Précipitation des —, 105.

CHROME, 72. = — et aluminium, 157. = — dans les fers, fontes et aciers, 134.

CHROMITE, 128.

CHRYSOBÉRYL, 157.

COBALT, 32.

COLOMBITE, voyez *Niobite*, 151.

COLORANTES (MATIÈRES), 118.

COLORATION. — des minéraux et des roches, 118-121. = — des échantillons d'alliages par calcination à l'air, 129.

CORDIÉRITE, 117, 119, 122, 127.

CUIVRE, 53. = — dans les fers, fontes et aciers, 136. = — et ses alliages, 136-145. = Oxyde de — dans les alliages de —, 136.

CYANITE, voyez *Disthène*, 128.

CYANOCÈNE, 83.

CYMOPHANE, 157.

CYRTOLITE, 154.

DANALITE, 159.

DÉCOMPOSITION fractionnée des roches par l'acide fluorhydrique, 127.

DÉSACRÉGATION des roches, 121.

DIDYME, 40.

DISSOLUTION. = Essai par —, 100.

DISSOLVANTS. = Action des — sur les minéraux et les roches, 122. = Action des — sur les échantillons d'alliages, 130-131.

DISTHÈNE, 128.

DURETÉ. = Essai des minéraux constitutifs des roches au point de vue de la —, 117, 123. = Examen de la — des métaux et alliages, 129.

EAU. = Sublimation de l' —, 104. = Examens des —x, 112.

ÉCHANTILLONS. = Préparation pour l'examen microchimique à l'état de plaques taillées, des — de roches, 117, des métaux ou alliages, 128.

ÉLÉOLITE, 120.

ÉMERAUDE, 157.

ÉPIDOTE, 118, 122.

ÉPUISEMENT. = — des roches en poudre par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique, 124-125.

ERBIUM, 41.

ÉTAIN, 62. = Chlorure stanneux, 62. = Chlorure stannique, 63. = — et titane, 102. =

— et tungstène, 135. = — dans les bronzes, 137. = — dans ses alliages avec le plomb et l'antimoine, 142.

EUXÉNITE, 154.

ÉVAPORATION. = Essai par —, 99.

FELDSPATHS, 118, 122, 126. = Isolement des cristaux de — tirés des coupes de roches, 123.

FER, 71, 159. = Sels ferriques, 71. = Sels ferreux, 72. = — dans les laitons, 138. = — chromé, 128. = — oxydulé, 117. = —s titanés, 128, 155. = —s, fontes, aciers, 132-136.

FERREUX (SELS), 72.

FERRIQUES (SELS), 71.

FERROALUMINIUM, 135.

FERROCHROME, 134.

FERROMANGANÈSE, 134.

FERROTUNGSTÈNE, 135.

FILTRATIONS, 14.

FLUOR, 92.

FLUORHYDRIQUE (ACIDE). = Décomposition fractionnée des roches par l' —, 127. = Action de l' — sur les minéraux des roches réduites en poudre, 127.

FONTES, 132-136.

FRACTIONNEMENT. = Échantillons d'alliages pour les analyses par —, 132.

GADOLINITE, 159. = Métaux de la —, 41, 153.

GLUCINIUM, 29, 157, 158, 159.

GRENATS, 117, 122.

HELVINE, 159.

HÉMATITE, 117.

HISTORIQUE, 1.

HORNBLÈDE, 118, 122, 123.

IDOCRASE, 122.

IRMÉNITE, 128, 135.

IODE, 91.

IODURES. = Précipitation des —, 105.

INDIUM, 60, 150.

INDOSMINE, voyez *Osmiridium*, 148.

JASPE, 117.

LABRADOR, 119, 126.

LAITON, 138. = — d'aluminium, 139. = — de manganèse, 141.

LANES TAILLÉES. = Examen des roches en —, 117, 121. = Nettoyage des —, 117. = Examen des métaux et alliages en —, 128, 131. Voir aussi *Plaques polies*.

LANTHANE, 39.

LEUCITE, 119, 126.

LITHIUM, 23, 109.

MAGNÉSIUM, 28, 159. = Séparation des métaux alcalins d'avec le —, 107.

MAGNÉTITE, 117.

MAILLECHORT, 142.

MALACON, 151.

MANGANÈSE, 31, 159. = — dans les fers, fontes, aciers, 134. = — dans les bronzes et laitons, 141.

MANGANINE, 142.

MATÉRIEL pour les recherches microchimiques, 8.

MERCURE, 53. = Sels mercuriels et mercuriques, 53. = Essai par sublimation, 102.

MÉTAL. = — anglais, — Britannia, 142.

MÉTAUX. = Recherche des — précieux, 115. = — antifriction, 144. = Alliages des — précieux, 145, 147. = Voir aussi *Alliages*.

MICA, 122, 126, 127.

MICROCLINE, 126.

MICROSCOPE, 9.

MINÉRAUX. = Examen des —, 114. = — de platine, 147.

MINÉRAUX, = — accessoires des roches, 128.

MOLYBDÈNE, 86.

NÉPHÉLINE, 120, 126.

NÉPHÉLINITE, 121.

NICKEL, 34. = — dans les fers, 136. = — dans les alliages de cuivre, 142.

NICKÉLINE, 142.

NIOBITE, 151.

NIOBIUM, 74, 151. = — avec terres rares, 153.

NITRATES, NITREUX (ACIDE), NITRIQUE (ACIDE), NITRITES, voyez *Azotates*, *Azoteux (Acide)*, *Azotique (Acide)*, *Azotites*.

NOSÉANE, 126.

ØERSTEDTITE, 154.

OLIGISTE, 117.

OLIGOCLASE, 126.

OLIVINE, 117, 119, 122, 126.

OPALE, 117.

OR, 56. = — dans ses alliages, 146.

ORTHOSE, 126.

OSMIRIDIUM, 148.

OSMIUM, 61. = — dans la mine de platine, 148.

OSMIURE D'IRIDIUM, voyez *Osmiridium*, 148.

OXALATES. = Précipitation des —, 106.

OXYDES. = Précipitation des —, d'une solution dans l'acide azotique, 105.

PALLADIUM, 59, 150.

PÉRINOT, voyez *Olivine*.

PHÉNACITE, VI, 157.

PHOSPHORE, 80. = — dans les fers, fontes et aciers, 133. = — dans les alliages de cuivre, les bronzes, etc., 136, 137.

PHOSPHORIQUE (ACIDE). Voyez *Phosphore*. = Élimination de l'—, 108. = Essai local pour l'— dans les roches, 121.

PLAQUES POLIES. = Attaque des — de roches, 118. = Voir aussi *Lames taillées*.

PLATINE, 57, 150. = Chlorure platineux, 57. = Acide chloroplatinique, 58. = Alliages de —, 147. = — natif ou minéral de —, 147.

PLOMB, 51, 111. = — dans les alliages de cuivre, 136. = — dans les bronzes, 137. = — dans les laitons, 138. = — dans ses alliages avec l'étain et l'antimoine, 142.

POLYMIGNITE, 154.

PORPHYRES, 120.

PORTE-OBJETS, 11.

POTASSIUM, 19, 109. = Essai local pour le — dans les roches, 121.

POUDRES. = Examen des roches réduites en —, 123-128.

PRÉCIPITATION. = — des oxydes et des azotates basiques, 105. = — des chlorures et des iodures, 105. = — des carbonates, 106. = — des oxalates, 106.

PYRITE, 117.

PYROXÈNES, 117, 127.

QUARTZ, 117, 119, 122.

RÉACTIFS. = Liste des —, 15-19. = Essai par les — colorés, 97.

RÉACTIONS. = — particulières à chaque élément, 19-92. = Tableau synoptique des —, 93-95.

RHONIUM, 60, 150.

RHYOLITES, 120.

ROCHES. = Examen microchimique des —, 116, sous forme de lames taillées, 117-123, sous forme de poudres, 123-128. = Desagrégation des —, 121. = — granitoïdes et trachytoïdes, 126.

RUBIDIUM, 25, 109.

RUTHÉNium, 61.

RUTILE, 117, 128.

SAMARSKITE, 152, 154.

SÉLÉNIUM, 84.

SÉPARATION. = — des métaux alcalins d'avec le magnésium, 107. = — des métaux alcalins les uns d'avec les autres, 109.

SILICIUM, 66. = — dans les fers, fontes, aciers, 133. = — dans les bronzes, 140, 141.

SORALITE, 120.

SONIUM, 21, 109. = Traitement du mélange des sulfates de bismuth, de calcium et de —, 112.

SOUFRE, 83. = — dans les fers, fontes et aciers, 133. = — dans les alliages de cuivre, 136.

SPINELLES, 117, 128.

STANNEUX (CHLORURE), 62.

STANNIQUE (CHLORURE), 63.

STAUSOTINE, 128.

STRONTIUM, 43, 111.

SUBLIMATION. = Essai par —, 101. = — des produits d'oxydation, 101. = — des chlorures, 103. = — de l'eau, 104.

SULFATES, voyez *Soufre*. = Examen analytique des —, 111. = Méthode pour distinguer les — du groupe du baryum, 111. = Traitement du mélange des — de bismuth, de calcium et de sodium, 112.

TALC, 122.

TANTALE, 73, 151. = — avec terres rares, 153.

TANTALITE, 151.

TELLURE, 85.

TERRES RARES. = — avec acides tantalique et niobique, 153. = — avec composés du fer, de l'aluminium et des métaux bivalents, 156.

THALLIUM, 25, 109.

THORIUM, 65, 154.

TITANE, 63, 151.

TOURMALINE, 127, 128.

TUNGSTÈNE, 87, 155. = — dans les fers, fontes et aciers, 135.

URANIUM, 88.

VANADIUM, 73, 154.

VOLATILES (SUBSTANCES). = Essai des —, 98.

YTTRIUM, 41, 154, 159.

ZINC, 35, 159. = — dans les bronzes, 137. = — dans les laitons, 138.

ZIRCON, 117, 128, 154.

ZIRCONIUM, 64, 154.

